

การเตรียมออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมสำหรับเมทานอลไลซิสของไตรกลีเซอไรด์



นางสาววนิดา อินชนะ

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต


สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF Ca, Zn AND Al MIXED OXIDES FOR METHANOLYSIS OF  
TRIGLYCERIDES



Miss Vanida Inchana

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Fuel Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม

สำหรับเมทานอลซิสของไตรกลีเซอไรด์

โดย

นางสาววนิดา อินชนะ

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทระดับบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.ดวงกมล นันทศรี)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.อนุรักษ์ วินิตสร)

วนิดา อินชนะ : การเตรียมออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมสำหรับ  
เมทานอลิซิสของไตรกลีเซอไรด์ (PREPARATION OF Ca, Zn and Al MIXED  
OXIDES FOR METHANOLYSIS OF TRIGLYCERIDES) อ. ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์  
หลัก: ผศ.ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย , 101 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมเพื่อใช้เป็น  
ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิวิหัตน์ชนิดเบสสำหรับเมทานอลิซิสของไตรกลีเซอไรด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูก  
เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) ด้วยสารละลายผสมของ  
แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) และแอมโมเนียมคาร์บอเนต ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) หลังจากนั้นเผา  
ที่อุณหภูมิต่างๆเพื่อให้ได้ออกไซด์ผสม ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl ถูก  
สังเคราะห์โดยวิธีการอิมเพกเนชันด้วยแคลเซียมไนเตรตลงบนตัวรองรับของซิงก์และ  
อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการเผา และศึกษาลักษณะสมบัติของตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), powder X-ray  
diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR),  
thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA), scanning electron  
microscopy (SEM),  $\text{CO}_2$ -pulse chemisorption และ  $\text{N}_2$  adsorption-desorption  
measurement ตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 ที่อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ  
0.75 ถูกเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงให้ผลได้เมทิลเอสเตอร์สูงสุด  
เมทานอลิซิสของไตรโอเลอินและไตรลอริน ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส  
ภายในเวลา 3 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 15 และตัวเร่งปฏิกิริยา  
ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักให้ผลได้ของเมทิลเอสเตอร์สูงสุดเท่ากับ 83.8 และ 99.9 เปอร์เซ็นต์โดย  
น้ำหนัก ตามลำดับ

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต..... *วนิดา อินชนะ*  
สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเชื้อเพลิง.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
ปีการศึกษา... 2553.....

## 5272517623 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS : CO-PRECIPIATION / IMPREGNATION / TRIGLYCERIDES / METHANOLYSIS / HETEROGENEOUS CATALYST

VANIDA INCHANA: PREPARATION OF Ca, Zn AND Al MIXED OXIDES FOR METHANOLYSIS OF TRIGLYCERIDES. ADVISOR: ASST.PROF. CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., 101 pp.

The present thesis investigated preparation of mixed oxides of Ca, Zn and Al as heterogeneous catalyst for methanolysis of triglycerides. The catalysts were prepared by co-precipitation of aqueous solution of the mixed metal nitrates in the presence of NH<sub>4</sub>OH and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> after which the mixed oxides were attained by calcination at various temperatures. On the other hand, Ca/ZnAl catalysts were synthesized via incipient-wetness impregnation of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> over the calcined ZnAl LDHs followed by the thermal treatment. The catalysts were characterized by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA), scanning electron microscopy (SEM), CO<sub>2</sub>-pulse chemisorption analysis and N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurement. The Ca/ZnAl-500 catalyst with the molar ratio of Ca to Zn of 0.75 that was calcined at 500°C for 2 h gave the highest content of methyl esters. The methanolysis of triolein and trilaurin at reaction temperature of 60°C, reaction time of 3 h, molar ratio of methanol to oil of 15 and amount of catalyst of 10 wt.% gave the highest content of methyl esters of 83.8 and 99.9 wt.%, respectively.

Department : .....Chemical Technology..... Student's Signature Vanida Inchana  
Field of Study : .....Fuel Technology..... Advisor's Signature Chawalit Ngsrivichai  
Academic Year : .....2010.....

## กิตติกรรมประกาศ

การทำวิทยานิพนธ์นี้จะประสบความสำเร็จไม่ได้เลย ถ้าไม่ได้รับความกรุณา จากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรุสศรัวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาใช้เวลาอบรมสั่งสอน คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่างๆรวมทั้งให้กำลังใจในการทำวิจัยมาโดยตลอดจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆในการวิจัย รวมทั้งให้การอบรมสั่งสอนด้านวิชาการตลอดมา

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร. ดวงกมล นันทศรี และ ดร. อนุรักษ์ วินิตสร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์วิจัยปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง และ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่สั่งสอน ให้คำแนะนำ และให้การสนับสนุนด้านต่างๆเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	4
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	6
2.2 ไบโอดีเซล.....	7
2.3 ไตรกลีเซอไรด์.....	11
2.4 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	13
2.5 การผลิตไบโอดีเซลผ่านทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์.....	14
2.5.1 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเร่งด้วยเบส.....	15
2.5.2 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเร่งด้วยกรด.....	16
2.5.3 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเร่งด้วยเอนไซม์ไลเปส.....	18
2.5.4 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ของไหลเหนือภาวะวิกฤต.....	18
2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์.....	20
2.6.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	20
2.6.2 ตัวเร่งปฏิกิริยารวม.....	21
2.6.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ.....	21

บทที่	หน้า
2.6.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ.....	22
2.7 การเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส.....	26
2.8 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	29
2.8.1 โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	29
2.8.2 การใช้เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	32
3 วิธีการดำเนินการวิจัย	
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	34
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	34
3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์.....	34
3.1.4 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์อนุพันธ์กลีเซอไรด์.....	34
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	35
3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	35
3.2.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
3.2.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์.....	42
3.2.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์อนุพันธ์กลีเซอไรด์.....	43
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง.....	44
3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	44
3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการอิมเพกเนชัน.....	46
3.3.3 การทำทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล.....	46
3.3.4 การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์.....	47
3.3.5 การวิเคราะห์ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์.....	47
3.3.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และการฟื้นฟูสภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	48
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
4.1.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRF	



บทที่	หน้า
Spectroscopy.....	49
4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray Diffraction.....	50
4.1.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM.....	63
4.1.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR Spectroscopy.....	68
4.1.5 การวิเคราะห์ปริมาณเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับเชิงเคมีของ CO <sub>2</sub> .....	71
4.1.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค N <sub>2</sub> adsorption desorption measurement.....	72
4.1.7 การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนโดยเทคนิค Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA).....	73
4.2 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ริเฟเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล.....	74
4.2.1 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	74
4.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ca/Zn ในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	75
4.2.3 ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	76
4.2.4 ผลของชนิดของไตรกลีเซอไรด์.....	77
4.2.5 ผลของปริมาณของเมทานอล.....	78
4.3 การศึกษาการเสื่อมสภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	79
5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	81
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	82
รายการอ้างอิง.....	83
ภาคผนวก	
ภาคผนวกก.....	89
ภาคผนวกข.....	92
ภาคผนวกค.....	93
ภาคผนวกง.....	99
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	101

## สารบัญญัตินี้

ตารางที่		หน้า
2.1	สูตร โครงสร้าง จุดหลอมเหลว และจุดเดือดของกรดไขมันชนิดต่างๆ.....	12
2.2	เปรียบเทียบการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีการต่างๆ.....	20
3.1	ภาวะในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์.....	42
3.2	ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์หาปริมาณ โมโนกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และไดตรกลีเซอไรด์.....	44
4.1	องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และ อะลูมิเนียมที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมด้วยเทคนิค XRF.....	49
4.2	องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และ อะลูมิเนียมที่เตรียมโดยวิธีการอิมเพกนชันด้วยเทคนิค XRF.....	50
4.3	หมู่ฟังก์ชันที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา ZnAl และ Ca/ZnAl.....	70
4.4	หมู่ฟังก์ชันที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา CaZnAl.....	71
4.5	ปริมาณตำแหน่งเบสรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม.....	72
4.6	BET surface area, Total pore volume และ average pore diameter.....	73
4.7	ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์.....	75
4.8	ผลของอัตราส่วน โดยโมลของ Ca/Zn ต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์.....	76
4.9	ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์.....	77
4.10	ผลของชนิดของไดตรกลีเซอไรด์ต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์.....	78
4.11	ผลของปริมาณของเมทานอลต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์.....	79
4.12	ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	80

## สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า	
1.1	การแทนที่ของแคลเซียมในโครงสร้างของซิงก์กลายเป็นแคลเซียมไฮดรอกซีซิงเคต	3
1.2	โครงสร้างผลึกของแคลเซียมอะลูมิเนต.....	3
2.1	ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลเพื่อผลิตไบโอดีเซล.....	8
2.2	โครงสร้างโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์.....	11
2.3	ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์.....	13
2.4	ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์แต่ละขั้นตอนจนได้กลีเซอรอล และเอสเทอร์.....	14
2.5	กลไกของทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..	16
2.6	เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.7	กลไกของทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..	17
2.8	กลไกของทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้แอลกอฮอล์เหนือภาวะวิกฤต.....	19
2.9	แผนภาพของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยวิธีอิมเพกเนชัน.....	24
2.10	แผนภาพของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	25
2.11	จำแนกประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส.....	27
2.12	แสดงโครงสร้างของเลเซอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	29
2.13	กระบวนการฟื้นฟูสภาพ.....	30
2.14	กลไกเกิด aldol condensation โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส.....	31
3.1	เทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF).....	36
3.2	เทคนิค X-ray diffraction (XRD).....	37
3.3	เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM).....	38
3.4	เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM).....	39
3.5	เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer (FTIR).....	39
3.6	เครื่อง Chemisorption analyzer.....	40
3.7	เครื่อง Surface area and porosity analyzer.....	41
3.8	เครื่อง Thermal analyzer.....	41
3.9	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	43

ภาพที่	หน้า
4.1	รูปแบบ XRD ของ CaAl 2.3:1 ตกตะกอนด้วย NaOH และ NaCO <sub>3</sub> ..... 51
4.2	รูปแบบ XRD ของ CaAl 3:1 ตกตะกอนด้วย NaOH และ NaCO <sub>3</sub> ..... 52
4.3	รูปแบบ XRD ของ CaZnAl 2:1:1 ตกตะกอนด้วย NaOH และ NaCO <sub>3</sub> ..... 53
4.4	รูปแบบ XRD ของ CaZnAl 1:1:2 ตกตะกอนด้วย NaOH และ NaCO <sub>3</sub> ..... 54
4.5	รูปแบบ XRD ของ CaAl 2.3:1 ตกตะกอนด้วย NH <sub>4</sub> OH และ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ..... 55
4.6	รูปแบบ XRD ของ CaZn 1:2 ตกตะกอนด้วย NH <sub>4</sub> OH และ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ..... 55
4.7	รูปแบบ XRD ของ CaZnAl 1:1:2 ตกตะกอนด้วย NH <sub>4</sub> OH และ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ..... 56
4.8	รูปแบบ XRD ของ ZnAl 2:1 ตกตะกอนด้วย NH <sub>4</sub> OH และ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ..... 57
4.9	รูปแบบ XRD ของ ZnAl 1:1 ตกตะกอนด้วย NH <sub>4</sub> OH และ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ..... 58
4.10	รูปแบบ XRD ของ ZnAl 2:1 ตกตะกอนด้วย NH <sub>4</sub> OH และ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ..... 59
4.11	รูปแบบ XRD ของ Ca/ZnAl-500 ที่อัตราส่วนของแคลเซียมต่อซิงก์ต่างๆ..... 60
4.12	รูปแบบ XRD ของ Ca/ZnAl-500 เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส..... 61
4.13	รูปแบบ XRD ของ Ca/ZnAl-500 เผาที่อุณหภูมิ 700 และ 900 องศาเซลเซียส.... 62
4.14	รูปแบบ XRD ของ Ca/ZnAl-500 ก่อนและหลังใช้เร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน..... 63
4.15	รูปภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และ อะลูมิเนียม..... 65
4.16	รูปภาพ SEM ของ Ca/ZnAl-500 อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่างๆ.... 66
4.17	รูปภาพ SEM ของ Ca/ZnAl-500 เผาอุณหภูมิต่างๆกัน..... 67
4.18	FT-IR สเปกตรัมของ ZnAl และ Ca/ZnAl-500..... 69
4.19	FT-IR สเปกตรัมของ CaZnAl..... 69
4.20	โปรไฟล์ Weight loss และ DTG ของ Ca/ZnAl-500 หลังฟื้นฟูสภาพ..... 74

## บทที่ 1

### บทนำ

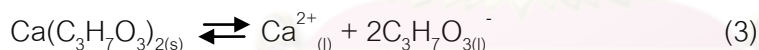
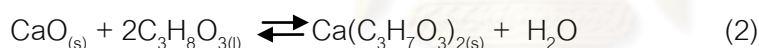
#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ไบโอดีเซล (biodiesel) เป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจมากในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบภายในประเทศ มีสมบัติใกล้เคียงน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม สามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลได้โดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ ราคาถูก ช่วยลดการนำเข้าน้ำมันปิโตรเลียมดิบจากต่างประเทศและลดมลพิษในอากาศ ไบโอดีเซลนิยมผลิตจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ผ่านทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) กับแอลกอฮอล์โมเลกุลเล็กหรือ แอลกอฮอล์ไอซิส (alcoholysis) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสหรือกรดซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) ในอุตสาหกรรมการทำทรานส์เอสเทอริฟิเคชันนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส (homogeneous base catalyst) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เนื่องจากมีอัตราเร็วในการเร่งปฏิกิริยาสูงในภาวะที่ไม่รุนแรง อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เหล่านี้จะละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ทำให้ต้องมีขั้นตอนการสะเทิน (neutralization) ด้วยกรดและการแยกเกลือของตัวเร่งปฏิกิริยาออก โดยใช้น้ำล้างในปริมาณมาก ทำให้เกิดน้ำเสียซึ่งต้องมีค่าใช้จ่ายในการบำบัด นอกจากนี้หากมีน้ำปนในสารตั้งต้นของปฏิกิริยาด้วยจะทำให้เกิดแซฟอนิฟิเคชัน (saponification) ทำให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ลดลง เพื่อเป็นการแก้ปัญหาข้างต้น จึงมีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดเบส (heterogeneous base catalyst) ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแทน ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไม่ละลายในสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ซึ่งแยกออกได้ง่าย ทำให้ลดขั้นตอนการล้างลดปริมาณน้ำเสียที่เกิดขึ้น และสามารถนำกลับมาใช้งานใหม่ได้

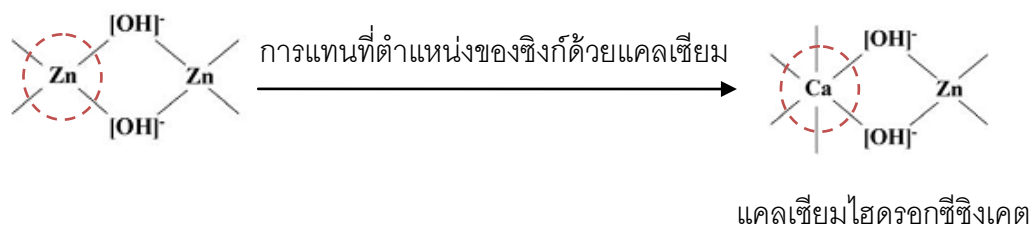
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดเบสที่นำมาทดลองใช้ในทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชกับเมทานอลหรือเมทานอลไอซิส (methanolysis) มีหลายชนิด เช่น โลหะออกไซด์ (metal oxide) [Bok Cho และคณะ, 2009] โลหะออกไซด์ผสม (mixed metal oxide) [Ngamcharussrivichai และคณะ, 2008] ไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite) [Cantrell และคณะ, 2005] เป็นต้น ซึ่งเตรียมโดยใช้วิธีต่างๆกัน ได้แก่ อิมเพกเนชัน (impregnation) [Ngamcharussrivichai และคณะ, 2009] และการตกตะกอน (precipitation) [Cantrell และคณะ, 2005] อิมเพกเนชันเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์สำหรับเมทานอลไอซิสที่นิยม

ใช้มากที่สุด เนื่องจากมีขั้นตอนการเตรียมที่ค่อนข้างง่ายและสามารถควบคุมปริมาณโลหะที่ร่วงไวบนตัวรองรับได้ เนื่องจากไม่มีการกรองและล้างตัวเร่งปฏิกิริยา แต่มีข้อเสียคือโลหะที่ร่วงไวถูกชะละลาย (leaching) จากตัวรองรับได้ง่าย

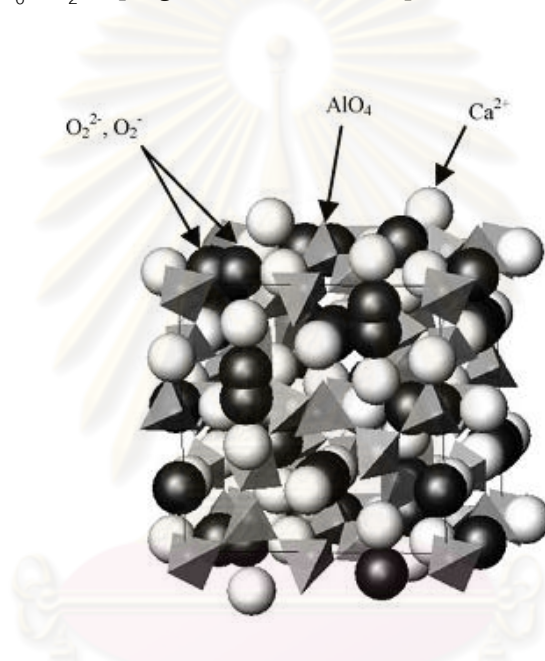
จากงานวิจัยที่ผ่านมาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสที่นิยมใช้ในเมทานอลไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ [Kouzu และคณะ, 2008-2009] เนื่องจาก CaO มีสมบัติความเป็นเบสสูง ละลายในเมทานอลได้น้อย ราคาถูก หาง่ายและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามการใช้ CaO ในเมทานอลไลซิสยังประสบปัญหาการชะละลายของ CaO (สมการที่ (1)) [Lopez และคณะ, 2009] ทำให้การนำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO กลับมาใช้ใหม่ค่อนข้างจำกัด เนื่องจากให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ลดลง นอกจากนี้ CaO ยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากเมทานอลไลซิสกลายเป็นแคลเซียมไดกลีเซอไรด์ (calcium diglycerate,  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ ) (สมการที่ (2)) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นเบสลดลง ซึ่งแคลเซียมไดกลีเซอไรด์สามารถละลายในเมทานอลได้เช่นกัน (สมการที่ (3))



แนวทางหนึ่งในการลดการชะละลายของวัสดุภาค CaO ในเมทานอลไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปออกไซด์ผสมของแคลเซียมกับธาตุอื่นที่สามารถเกิดเป็นโครงสร้างเฉพาะขึ้น โดยแคลเซียมจะยึดเหนี่ยวภายในโครงสร้างเฉพาะนั้น ทำให้ลดการละลายในเมทานอลและลดการเกิดเป็นแคลเซียมไดกลีเซอไรด์ ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ เช่น แคลเซียมไฮดรอกซีซิงเคต (calcium hydroxyzincate,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [Miguel และคณะ, 2009] ซึ่งแคลเซียมจะเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างของไฮดรอกซีซิงเคต เกิดเป็นโลหะไฮดรอกไซด์ผสมที่สามารถยึดเกาะแคลเซียมได้แข็งแรง (รูปที่ (1.1)) หรือการเกิดออกไซด์ผสมของแคลเซียมและอะลูมิเนียม เช่น แคลเซียมอะลูมิเนต (calcium aluminate,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) [Jose และคณะ, 2010] ซึ่งละลายในเมทานอลได้น้อย เนื่องจากแคลเซียมเข้าไปรวมตัวอยู่กับโครงสร้างของอะลูมิเนียมอย่างหนาแน่น (รูปที่ (1.2))



**รูปที่ 1.1** การแทนที่ของแคลเซียมในโครงสร้างของซิงก์กลายเป็นแคลเซียมไฮดรอกซีซิงเคต ( $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [Miguel และคณะ, 2009]



**รูปที่ 1.2** โครงสร้างผลึกของแคลเซียมอะลูมิเนต ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) [Li และคณะ, 2009]

งานวิจัยนี้สนใจการเตรียมออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม โดยการตกตะกอนร่วมเพื่อใช้ในเมทานอลไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ โดยศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และการเสื่อมสภาพ

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

หาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเมทานอลไลซิสของไตรกลีเซอไรด์

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และ อะลูมิเนียม โดยมีตัวแปรที่ศึกษา คือ

1.3.1.1 สัดส่วนองค์ประกอบของโลหะแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม

1.3.1.2 อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม

1.3.2 ศึกษาลักษณะสมบัติของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมโดยเทคนิคต่างๆ

1.3.3 ศึกษาการเร่งเมทานอลไอซิสของไตรกลีเซอไรด์ชนิดต่างๆ เช่น ไตรลอริน (trilaurin) และไตรโอเลอิน (triolein) ด้วยออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม

1.3.4 ศึกษาการฟื้นฟูสภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และ อะลูมิเนียมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเมทานอลไอซิสของไตรกลีเซอไรด์

### 1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1.5.1 ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แคลเซียมออกไซด์ และออกไซด์ผสมของแคลเซียมกับโลหะอื่นๆ และการเร่งเมทานอลไอซิสของ ไตรกลีเซอไรด์ในระบบบิวทิรอล

1.5.2 ศึกษาปัจจัยที่มีผลในการเตรียมออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และ อะลูมิเนียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวและมีความเสถียรในการเร่ง เมทานอลไอซิสของไตรกลีเซอไรด์โดยมีตัวแปรที่ศึกษา คือ

1.5.2.1 สัดส่วนองค์ประกอบของโลหะแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม

1.5.2.2 อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม



1.5.3 วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมที่เตรียมได้ในภาวะต่างๆ โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

1.5.3.1 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

1.5.3.2 วิเคราะห์สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย Scanning electron microscopy (SEM)

1.5.3.3 วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray fluorescence spectroscopy (XRF)

1.5.3.4 การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนโดยเทคนิค Thermogravimetric / differential thermal analysis (TG/DTA)

1.5.3.5 การวิเคราะห์ปริมาณเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค CO<sub>2</sub>-pulse chemisorption

1.5.3.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

1.5.3.7 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค N<sub>2</sub> adsorption desorption measurement

1.5.4 ศึกษาการเร่งเมทานอลิซิสของไตรกลีเซอไรด์ชนิดต่างๆ เช่น ไตรลออริน (trilaurin) และไตรโอเลอิน (triolein) ด้วยออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม

1.5.5 ศึกษาการเสื่อมสภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้ด้วยเทคนิคต่างๆ

1.5.6 วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

น้ำมันดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อภาคอุตสาหกรรมและการขนส่งในประเทศไทย ในภาวะราคาน้ำมันปิโตรเลียมสูงขึ้นอย่างมาก ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตสูงขึ้นและกระทบต่อการพัฒนาของประเทศ แหล่งปิโตรเลียมที่มีอย่างจำกัดและจำเป็นต้องสำรวจและขุดเจาะเพิ่มขึ้นด้วยเทคโนโลยีที่ทันสมัยมากขึ้น แนวโน้มราคาน้ำมันจึงสูงขึ้นเรื่อยๆ นอกจากนี้ปริมาณความต้องการและการใช้น้ำมันที่เพิ่มขึ้น ส่งผลเสียต่อสภาวะแวดล้อม ทำให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญของปัญหาโลกร้อน เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสาเหตุของฝนกรดและปัญหาสุขภาพของสิ่งมีชีวิต และเขม่าจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ส่งผลกระทบต่อสุขภาพ ทำลายระบบทางเดินหายใจ การแสวงหาแหล่งเชื้อเพลิงและพลังงานจากทรัพยากรแหล่งใหม่ที่มีอยู่ เพื่อทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมจึงเป็นสิ่งสำคัญที่จะต้องเร่งดำเนินการโดยด่วน ปัจจุบันมีการศึกษาการนำพลังงานทดแทนรูปแบบต่างๆกันมาใช้ ซึ่งพลังงานทดแทนหนึ่งที่น่าสนใจและมีความเป็นไปได้คือ การผลิตเชื้อเพลิงจากผลิตผลทางการเกษตร โดยการนำเอาผลผลิตทางการเกษตรที่มีอยู่แล้ว มาแปรรูปเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง อาทิการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ (biodiesel) หรือไบโอดีเซล ซึ่งเป็นน้ำมันทางเลือกที่นำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล น้ำมันชนิดนี้เมื่อนำมาใช้กับเครื่องยนต์แล้วพบว่ามีคุณสมบัติในการเผาไหม้ได้ดีไม่ต่างจากน้ำมันดีเซล แต่มีข้อดีกว่าหลายประการ เช่น มีการเผาไหม้ที่สะอาดกว่า ไอเสียมีคุณภาพที่ดีกว่า เพราะออกซิเจนในไบโอดีเซลทำให้มีการสันดาปที่สมบูรณ์กว่าน้ำมันดีเซลจึงมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้อยกว่า มีธาตุกำมะถันเป็นองค์ประกอบในปริมาณต่ำจึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังมีเขม่าคาร์บอนน้อยไม่ทำให้เกิดการอุดตันของระบบไอเสียง่าย ช่วยยืดอายุการใช้งานได้เป็นอย่างดี มีความหนืดใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลและมีความคงตัว ความหนืดเปลี่ยนแปลงได้น้อยมากเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง จุดวาบไฟของไบโอดีเซลมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลทำให้มีความปลอดภัยในการใช้และการขนส่ง นอกจากนั้นแล้ว ค่าซีเทนที่เป็นดัชนีบอกถึงคุณภาพการติดไฟของไบโอดีเซลยังมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซล

ไบโอดีเซลผลิตได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ผ่านทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเชิงเร่งปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ หรือ แอลกอฮอล์ไลซิส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสหรือกรดซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ใน

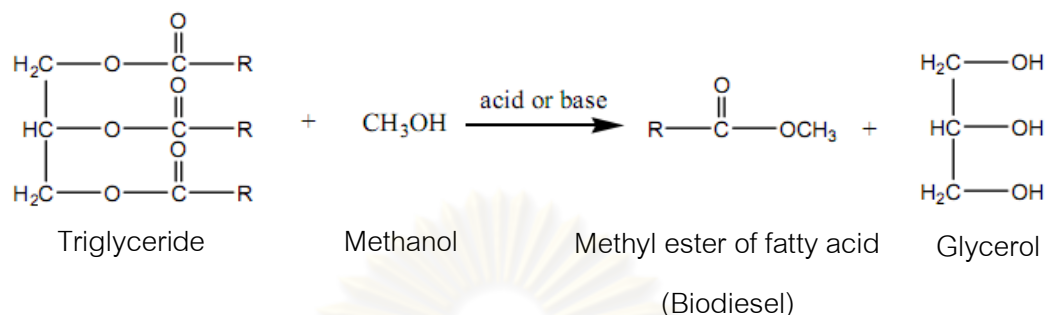
อุตสาหกรรมการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากมีอัตราเร็วในการเร่งปฏิกิริยาสูงในภาวะที่ไม่รุนแรง อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เหล่านี้จะละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ทำให้ต้องมีขั้นตอนการสะเทินด้วยกรด และการแยกเกลือของตัวเร่งปฏิกิริยาออกโดยใช้น้ำล้างในปริมาณมาก ทำให้เกิดน้ำเสียซึ่งต้องมีค่าใช้จ่ายในการบำบัด นอกจากนี้หากมีน้ำปนในสารตั้งต้นของปฏิกิริยาด้วยจะทำให้เกิดแซพอนิฟิเคชัน ทำให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ลดลง เพื่อเป็นการแก้ปัญหาข้างต้น CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสที่นิยมศึกษาในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากมีสมบัติความเป็นเบสที่สูง ละลายในเมทานอลได้น้อย ราคาถูก ง่าย และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แต่ปัญหาของการใช้ CaO คือการชะละลายของแคลเซียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน และเกิดเป็นสารประกอบใหม่ จึงทำให้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ CaO ลดลง

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียมซิงก์ และอะลูมิเนียมสำหรับเมทานอลไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ โดยมุ่งหวังว่าการเกิดสารประกอบโลหะผสมของแคลเซียมกับซิงก์ และอะลูมิเนียมจะช่วยลดปัญหาการชะละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการใช้ในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

## 2.2 ไบโอดีเซล [ทงศักดิ์, 2552]

ไบโอดีเซล หมายถึง น้ำมันเชื้อเพลิงชนิดหนึ่ง que ผลิตได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ สามารถใช้ในเครื่องยนต์ความเร็วรอบต่ำ เช่น รถไถนา รถแทรกเตอร์ เป็นต้น ได้โดยตรงหรือผสมกับน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียมในอัตราส่วนต่างๆ หรือทำการปรับปรุงสมบัติให้ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียมให้มากที่สุด โดยทำการเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ให้เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid alkyl esters) ซึ่งอาศัยการทำงานของทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification) ของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) กับแอลกอฮอล์โมเลกุลเล็ก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท กรด เบส หรือเอนไซม์ (รูปที่ 2.1) ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ผลิตไบโอดีเซลเรียกได้อีกชื่อว่า แอลกอฮอล์ไลซิส (alcoholysis) เนื่องจากมีการชนกันของหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group, C=O) ที่อยู่ในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์กับหมู่แอลคอกซิล (alkoxy group, RO) ของแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น โดยมีชื่อเรียกที่เฉพาะเจาะจงได้อีกตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ เช่น กรณีที่ใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ตั้งต้นจะใช้ชื่อว่า เมทานอลไลซิส

(methanolysis) และเรียกเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นว่าเมทิลเอสเทอร์ (methyl esters) หรือไบโอดีเซล ส่วนกลีเซอรอลที่ได้ใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมยา และเครื่องสำอาง



R คือ ไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมัน

**รูปที่ 2.1** ทราณส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลในการผลิตไบโอดีเซล

[รติกร, 2549]

## 2.2.1 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่ผลิตขึ้นมาเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม โดยนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาปรับสภาพให้เป็นเชื้อเพลิงทางเลือก พบว่ากระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีอยู่ด้วยกัน 5 วิธี ดังนี้

### 2.2.1.1 การใช้โดยตรง (direct use) [สิทธิ์ศักดิ์, 2543]

#### ข้อดี

- สามารถนำน้ำมันพืช เช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม หรือน้ำมันจากไขมันสัตว์ เช่น น้ำมันหมู เป็นต้น ป้อนลงไปเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยไม่ต้องผสมหรือเติมสารเคมีอื่น
- น้ำมันพืชผลิตได้จากวัตถุดิบภายในประเทศ ง่ายต่อการขนส่ง ย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ สามารถเพิ่มกำลังการผลิตได้ หากมีปริมาณไม่เพียงพอ
- น้ำมันพืชมีธาตุกำมะถันและสารแอมโรแมติกเป็นองค์ประกอบในปริมาณต่ำ เมื่อเครื่องยนต์มีการเผาไหม้ จึงมีการปลดปล่อยมลพิษต่ำกว่าน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม

- สามารถนำน้ำมันพืชที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ได้

### ข้อเสีย

- น้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม ทำให้หัวฉีดน้ำมันฉีดน้ำมันให้เป็นละอองฝอยได้ยาก เกิดเป็นอุปสรรคต่อการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิงเข้าสู่ห้องเผาไหม้ ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์
- น้ำมันพืชมีสมบัติในการระเหยตัวกลายเป็นไอต่ำ ทำให้การจุดระเบิดยาก ส่งผลให้เครื่องยนต์สตาร์ทไม่ติด

### 2.2.1.2 การเจือจาง (dilution) หรือการผสมตามสัดส่วน (blending) [Ma และคณะ, 1999]

#### ข้อดี

- การนำน้ำมันพืชมาผสมกับตัวทำละลาย เช่น เอทานอล หรือน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม ทำให้ความหนืดของน้ำมันพืชลดลง

#### ข้อเสีย

- การผสมดังกล่าวไม่เหมาะสมกับเครื่องยนต์แบบ direct injection ซึ่งเป็นเครื่องยนต์ที่ใช้กับรถยนต์สำหรับการใช้เป็นระยะเวลาสั้น เนื่องจากจุดเดือดของตัวทำละลายต่ำกว่าน้ำมันพืชมาก ทำให้การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไม่หมด ทำให้เกิดการสะสมของคราบคาร์บอน
- ถ้าผสมน้ำมันพืชมากเกินไปจะทำให้เกิดยางเหนียวที่หัวฉีดของเครื่องยนต์ เนื่องจากน้ำมันพืชมีสมบัติการกลายเป็นไอต่ำ
- เกิดไขในท่อส่งน้ำมัน ทำให้เกิดการอุดตัน เนื่องจากเครื่องยนต์ดีเซลที่ใช้ไม่มีการดัดแปลงเครื่องยนต์ ดังนั้นต้องเลือกชนิดน้ำมันพืช ชนิดของตัวทำละลาย และสัดส่วนผสมที่เหมาะสมกับพื้นที่และฤดูกาลที่ใช้

### 2.2.1.3 การทำไมโครอิมัลชัน (microemulsion) [เพทาย และคณะ, 2551]

#### ข้อดี

- ช่วยให้อนุภาคของเหลวกระจายตัวได้ดี เนื่องจากการผสมน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ ไม่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกัน วิธีการนี้จึงทำการเติมสารลดแรงตึงผิวเพื่อทำให้ของเหลวทั้งสองละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ส่งผลให้ระบบหัวฉีดน้ำมันฉีดน้ำมันเป็นละอองฝอยได้ง่าย
- ช่วยทำให้ระบบการเผาไหม้ของเครื่องยนต์มีอุณหภูมิต่ำลง เนื่องจากแอลกอฮอล์มีค่าความร้อนแฝงของกลายเป็นไอสูง

#### ข้อเสีย

- สารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในวิธีการนี้ มีราคาสูง ทำให้ต้นทุนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลมีราคาสูง

### 2.2.1.4 การแตกตัวด้วยความร้อน (Pyrolysis) [Ma และคณะ, 1999]

#### ข้อดี

- การสลายโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันพืชด้วยวิธีการนี้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงในช่วงเชื้อเพลิงเบนซินในสัดส่วนที่มากกว่าเชื้อเพลิงดีเซล ซึ่งเชื้อเพลิงเบนซินเป็นเชื้อเพลิงที่มีความต้องการใช้งานสูง

#### ข้อเสีย

- อุณหภูมิที่ใช้ในการสลายโมเลกุลสูง เครื่องมือและอุปกรณ์มีค่าการบำรุงรักษาสูง ทำให้การผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีนี้มีราคาสูง

### 2.2.1.5 การทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification) [Agarwal, 2006]

#### ข้อดี

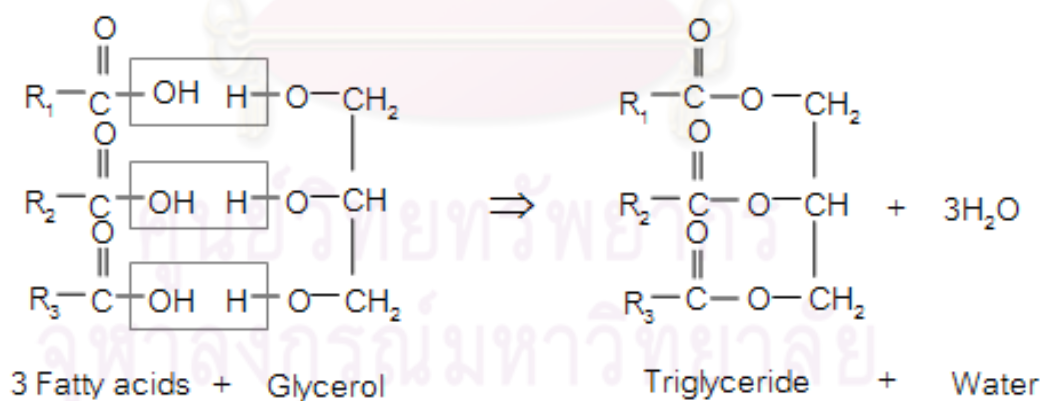
- ไบโอดีเซลที่ได้จากกระบวนการนี้มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม จึงสามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ต้องทำการปรับแต่งเครื่องยนต์
- กระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีการนี้ ใช้อุณหภูมิและความดันต่ำ

#### ข้อเสีย

- เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาช้าและปฏิกิริยานี้สามารถผันกลับได้ ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้า จึงจะได้ผลิตภัณฑ์ปริมาณสูง

### 2.3 ไตรกลีเซอไรด์

ไตรกลีเซอไรด์เป็นสารประกอบเอสเทอร์ที่อยู่ในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ โดยเกิดจากการรวมตัวกันของกรดไขมัน 3 โมเลกุลกับกลีเซอรอล 1 โมเลกุล (รูปที่ 2.2) [Agarwal, 2006]



$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  และ  $\text{R}_3$  คือ สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมัน

#### รูปที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ [คณะกรรมการการพลังงาน, 2545]

ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดของกรดไขมันที่พบในน้ำมันพืชหลายชนิดพร้อมทั้งแสดงจุดหลอมเหลว (Melting point) และจุดเดือด (Boiling point) ของกรดไขมันแต่ละชนิด ตั้งแต่กรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอน 8 อะตอมจนถึงจำนวนคาร์บอน 22 อะตอม ซึ่งจุดหลอมเหลวจะเพิ่มขึ้น

ตามจำนวนคาร์บอนในกรณีที่เป็นกรดไขมันอิ่มตัวและกรณีที่เป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัว จุดหลอมเหลวจะลดลงเมื่อจำนวนพันธะคู่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน [Agarwal, 2006]

**ตารางที่ 2.1** สูตรโครงสร้าง จุดหลอมเหลว และจุดเดือดของกรดไขมันชนิดต่างๆ [Waste Management and Research Center, 2006]

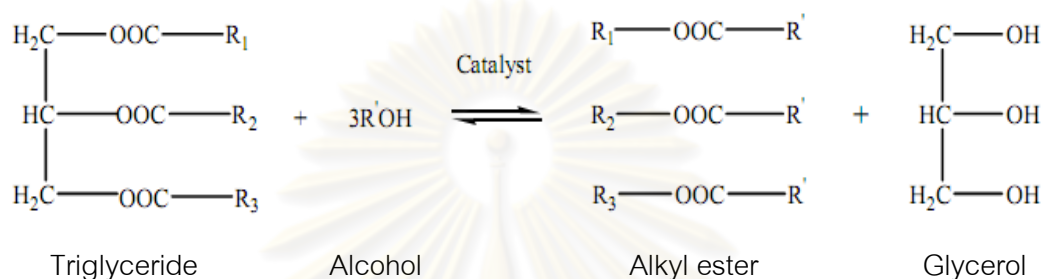
Fatty acid	No. of carbon atom and double bond	Chemical structure	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Caprylic acid	C8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	16.5	239
Capric acid	C10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	31.3	269
Lauric acid	C12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	43.6	304
Myristic acid	C14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	58	332
Palmitic acid	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	62.9	349
Palmitoleic acid	C16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	33	n.a.
Stearic acid	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	69.9	371
Oleic acid	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	16.3	n.a.
Linoleic acid	C18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-5	n.a.
Linolenic acid	C18:3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-11	n.a.
Arachidic acid	C20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	75.2	n.a.
Eicoseno acid	C20:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	23	n.a.
Behenic acid	C22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	80	n.a.
Eurcic acid	C22:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	34	n.a.

n.a. means no data



## 2.4 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [Ma และคณะ, 1999]

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification) เป็นปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันจากไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นโมโนแอลคิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล ได้แก่ เมทิลเอสเทอร์ (methyl esters) หรือเอทิลเอสเทอร์ (ethyl esters) และกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ดังรูปที่ 2.3



$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  และ  $\text{R}_3$  คือ สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมัน

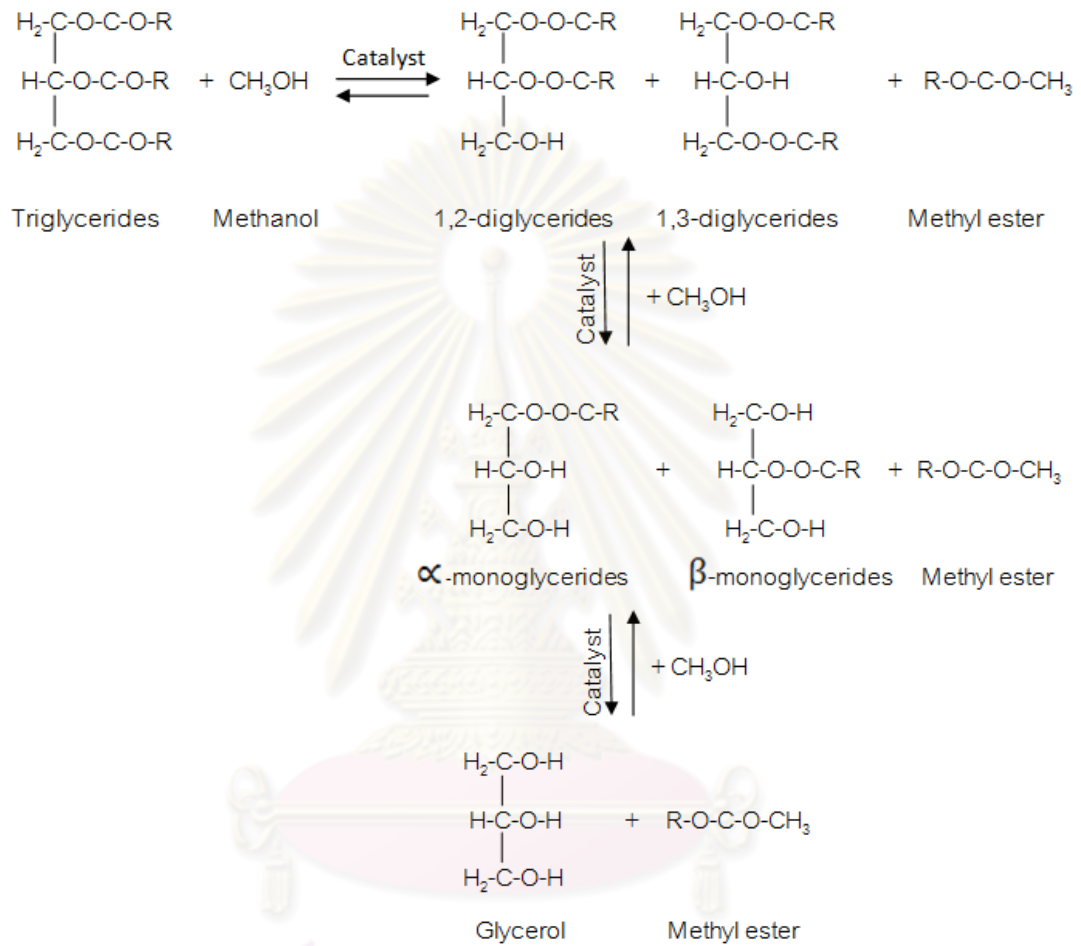
$\text{R}'$  คือ หมู่แอลคิลของแอลกอฮอล์

### รูปที่ 2.3 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ (reversible reaction) โดย 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับ 3 โมลของแอลกอฮอล์ แต่ในทางปฏิบัติจะใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่มากเกินไป เพื่อผลักดันให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปทางขวา ทำให้เกิดผลได้ (yield) ของแอลคิลเอสเทอร์สูงสุด

แอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีหลายชนิด ได้แก่ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และบิวทานอล ส่วนใหญ่จะเลือกใช้เมทานอล เนื่องจากมีราคาถูก เป็นแอลกอฮอล์ที่มีขนาดเล็กที่สุดและสามารถทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถจำแนกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ กรด เบส หรือเอนไซม์ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) โซเดียมเมทอกไซด์ ( $\text{NaOCH}_3$ ) เป็นต้น เป็นที่นิยมเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ละลายในเมทานอลจะทำให้เกิดเมทอกไซด์ไอออน ซึ่งสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงและใช้เวลานาน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์ เช่น ไลเปส จะใช้เวลาในการเร่งปฏิกิริยานานกว่ากรดและเบสมาก และมีราคาแพง

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์เพื่อผลิตเมทิลเอสเทอร์ แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนย่อย (รูปที่ 2.4) โดยมีไดกลีเซอไรด์และโมนอกลิเซอไรด์เป็นผลิตภัณฑ์ขั้นกลางและได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by product)



R คือ สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมัน

รูปที่ 2.4 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์แต่ละขั้นตอนจนได้กลีเซอรอลและเอสเทอร์

### 2.5 การผลิตไบโอดีเซลผ่านทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์

การผลิตไบโอดีเซลผ่านทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์แบ่งได้เป็น 4 ประเภท คือ ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายประเภท ได้แก่ กรด เบส และเอนไซม์ และทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำในภาวะเหนือวิกฤตของแอลกอฮอล์

### 2.5.1 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเร่งด้วยเบส

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสที่ใช้ในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมเมทอกไซด์ ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) และโพแทสเซียมเมทอกไซด์ ( $\text{CH}_3\text{OK}$ ) เป็นต้น เนื่องจากมีอัตราเร็วในการเร่งปฏิกิริยาสูงในภาวะที่ไม่รุนแรง

กลไกของทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เร่งด้วยเบสแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.5

ขั้นตอนที่ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ที่เป็นสารตั้งต้น เกิดเป็นแอลคอกไซด์ (alkoxide,  $\text{RO}^-$ ) กับเบสที่ถูกโปรตอนเตต (protonated catalyst,  $\text{BH}^+$ )

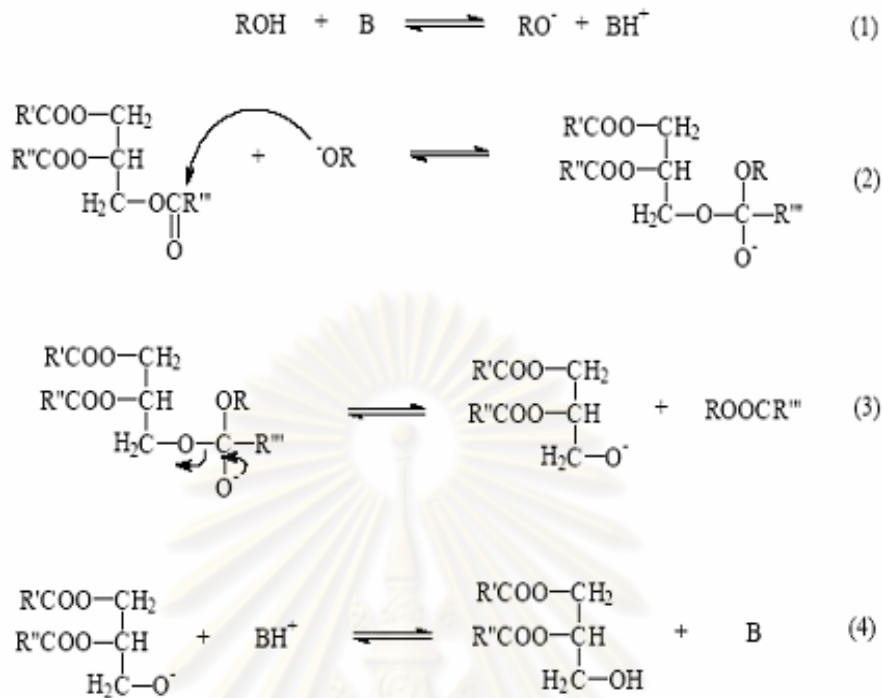
ขั้นตอนที่ 2 แอลคอกไซด์ชนกับหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group,  $\text{C}=\text{O}$ ) ของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นสารอินเตอร์มีเดียทโครงสร้างทรงสี่หน้า (tetrahedral intermediate)

ขั้นตอนที่ 3 การจัดอิเล็กตรอนที่หมู่คาร์บอนิลให้แอลคิลเอสเทอร์และเกิดประจุลบที่ไดกลีเซอไรด์

ขั้นตอนที่ 4 โปรตรอนที่อยู่บนตัวเร่งจะทำปฏิกิริยากับไอออนลบของไดกลีเซอไรด์เพื่อให้ประจุเป็นกลาง และให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสกลับคืนมา

ข้อจำกัดของการเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ คือ การใช้น้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง เมื่อในระบบมีน้ำปนมาจะทำให้เกิดแซพอนิฟิเคชัน (saponification) ทำให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ลดลง

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



B คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส

R คือ หมู่แอลคิลของแอลกอฮอล์

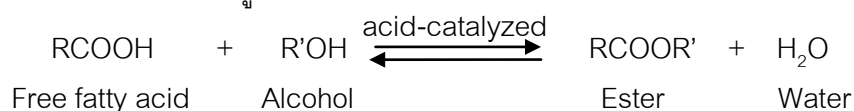
R', R'' และ R''' คือ สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมัน

**รูปที่ 2.5** กลไกของทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

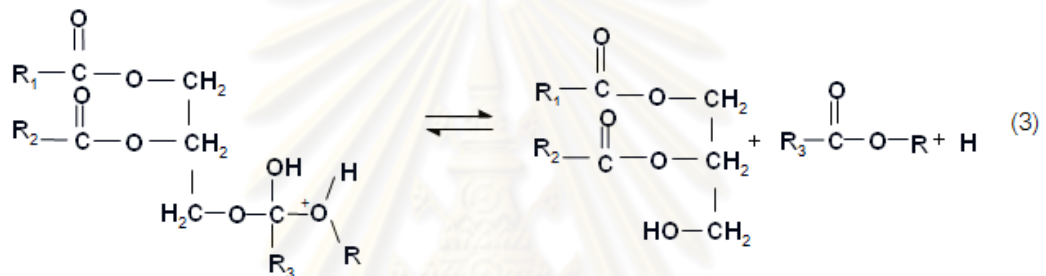
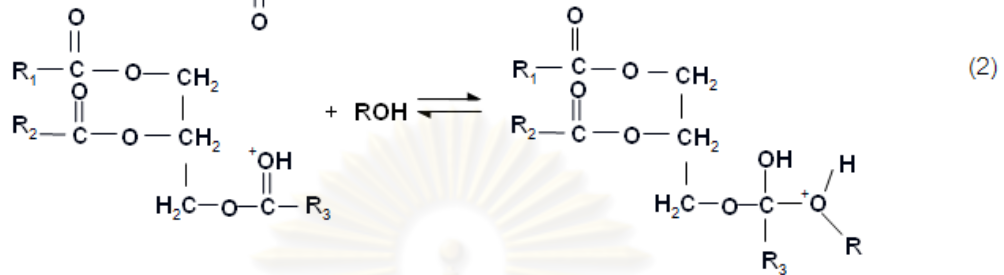
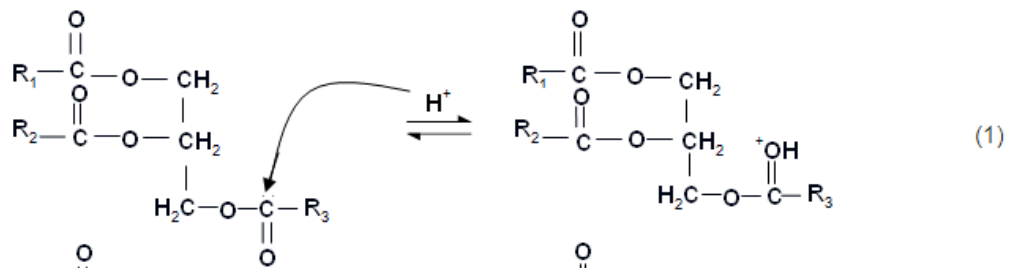
[Schuchardt และคณะ, 1998]

### 2.5.2 ทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเร่งด้วยกรด

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรดที่ใช้ในทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ได้แก่ กรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) และกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เป็นต้น ถ้าในระบบมีกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) และน้ำมากในไตรกลีเซอไรด์ การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้หลีกเลี่ยงการเกิดแซพอนิฟิเคชัน เนื่องจากเกิดเอสเทอร์ริฟิเคชัน (esterification) โดยเปลี่ยนกรดไขมันอิสระที่อยู่ในไตรกลีเซอไรด์เป็นเอสเทอร์ ดังรูปที่ 2.6



**รูปที่ 2.6** เอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [Schuchardt และคณะ, 1998]



$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  และ  $\text{R}_3$  คือ สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมัน

$\text{R}$  คือ หมู่แอลคิลของแอลกอฮอล์

**รูปที่ 2.7** กลไกของทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

[Schuchardt และคณะ, 1998]

กลไกของทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่เร่งด้วยกรดแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ดังแสดง  
ในรูปที่ 2.7

ขั้นตอนที่ 1 เริ่มจากโปรตรอน ( $\text{H}^+$ ) จะโปรตอนเตที่หมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นคาร์โบแคทไอออน (carbocation,  $\text{C}^+$ )

ขั้นตอนที่ 2 จากนั้นแอลกอฮอล์จะเข้ามาจับคาร์โบแคทไอออนได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารอินเตอร์มีเดียทโครงสร้างทรงสี่หน้า (tetrahedral intermediate)

ขั้นตอนที่ 3 จัดโครงสร้างเกิดเป็นเอสเทอร์ชนิดใหม่ ไตรกลีเซอไรด์และได้โปรตรอน

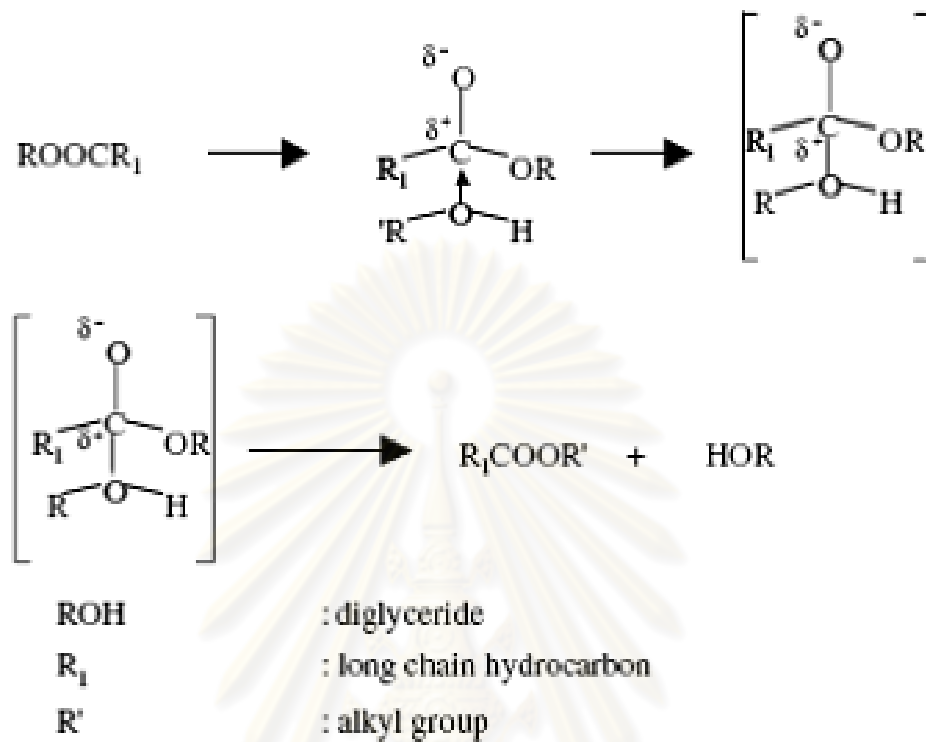
### 2.5.3 ทรานส์เอสเทอร์ซิฟิเคชันเร่งด้วยเอนไซม์ไลเปส [Fukuda และคณะ, 2001]; Schuchardt และคณะ, 1998]

เอนไซม์ไลเปสที่ใช้ในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ซิฟิเคชัน มีหลายชนิดตามสายพันธุ์ของจุลินทรีย์ที่ทำการสกัด โดยเอนไซม์ไลเปสแต่ละชนิดจะมีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาได้ต่างกัน กล่าวคือ เอนไซม์ไลเปสชนิด extracellular lipase จะไม่เหมาะสมกับการเร่งทรานส์เอสเทอร์ซิฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล เนื่องจากเมทานอลจะทำให้โปรตีนในเอนไซม์เสื่อมสภาพ แต่หากใช้แอลกอฮอล์ที่มีจำนวนคาร์บอนยาวขึ้น เช่น เอทานอล หรือบิวทานอล จะทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 15.0 เป็น 72.0 และ 86.8 ตามลำดับ เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 48 ชั่วโมง ส่วนเอนไซม์ไลเปสชนิด intracellular lipase ต้องผ่านกระบวนการทำให้เอนไซม์บริสุทธิ์ก่อน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ยุ่งยากทำให้เอนไซม์ชนิดนี้ไม่มีราคาแพง นอกจากนี้ยังไม่สามารถใช้เอนไซม์ชนิดนี้เร่งปฏิกิริยาได้โดยตรงต้องผ่านกระบวนการตรึงเอนไซม์บนตัวรองรับ (immobilization) ก่อน แต่ข้อดีของเอนไซม์ชนิดนี้คือ ให้อัตราผลผลิตเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 90 แม้จะมีน้ำในน้ำมันตั้งต้นสูงถึงร้อยละ 20 เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 70 ชั่วโมง

### 2.5.4 ทรานส์เอสเทอร์ซิฟิเคชันที่ใช้ของไหลเหนือภาวะวิกฤต

การใช้แอลกอฮอล์เหนือภาวะวิกฤตเพื่อแปลงสภาพจากน้ำมันพืชเป็นไบโอดีเซล จะมี 2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นควบคู่กันภายในกระบวนการ คือ ทรานส์เอสเทอร์ซิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และเอสเทอร์ซิฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ วิธีการนี้มีข้อดีกว่าวิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสั้นกว่า ไบโอดีเซลที่ได้มีความบริสุทธิ์มากกว่า กระบวนการแยกและเพิ่มความบริสุทธิ์ให้ไบโอดีเซลทำได้ง่ายและไม่มีข้อจำกัดในเรื่องของน้ำและกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมัน แต่กลับเป็นข้อได้เปรียบเนื่องจากน้ำจะช่วยให้แยกไบโอดีเซลและกลีเซอรอลได้ง่ายขึ้น ส่วนกรดไขมันอิสระก็สามารถเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้จากเอสเทอร์ซิฟิเคชันที่เกิดควบคู่กับทรานส์เอสเทอร์ซิฟิเคชัน ส่วนข้อเสียของวิธีการนี้คือ ค่าปฏิบัติการต่างๆมีราคาแพงเนื่องจากต้องมีการควบคุมความดันและอุณหภูมิในช่วงที่สูง

กลไกของทรานส์เอสเทอร์ซิฟิเคชันที่ใช้แอลกอฮอล์เหนือภาวะวิกฤตแสดงดังรูปที่ 2.8 เมื่ออุณหภูมิและความดันสูงโมเลกุลของแอลกอฮอล์จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นแอลคิลเอสเทอร์และไดกลีเซอไรด์ จากนั้นโมเลกุลของแอลกอฮอล์จะทำปฏิกิริยากับไดกลีเซอไรด์ต่อไปเกิดเป็นแอลคิลเอสเทอร์และโมโนกลีเซอไรด์ สุดท้ายแอลกอฮอล์จะทำปฏิกิริยากับโมโนกลีเซอไรด์ได้เป็นแอลคิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล



รูปที่ 2.8 กลไกของทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้แอลกอฮอล์เหนือภาวะวิกฤต [Kusdiana และคณะ, 2001]

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้แอลกอฮอล์เหนื่อภาวะวิกฤต มีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.2

**ตารางที่ 2.2** เปรียบเทียบการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีการต่างๆ [Marchetti และคณะ, 2007]

คุณสมบัติที่ใช้เปรียบเทียบ	วิธีที่เร่งด้วยกรด	วิธีที่เร่งด้วยเบส	วิธีที่เร่งด้วยเอนไซม์	วิธีที่ใช้ของไหลเหนื่อภาวะวิกฤต
ผลของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชหรือสัตว์	ได้เอสเทอร์	เกิดสบู่ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ	ได้เอสเทอร์	ได้เอสเทอร์
อิทธิพลของน้ำในน้ำมันพืชหรือสัตว์	ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา	ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา	ไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยา	ไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยา
อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)	55-80	60-70	30-40	239-385
ปริมาณเอสเทอร์	ปกติ	ปกติ	สูง	สูง
การแยกกลีเซอรอลออกจากผลิตภัณฑ์	ยาก	ยาก	ง่าย	ง่าย
การแยกสารเพื่อทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์	ทำการแยกหลายขั้นตอน	ทำการแยกหลายขั้นตอน	ไม่มีขั้นตอนแยก	ต้องระเหยเมทานอลที่เหลือออก
ค่าใช้จ่ายในการผลิต	ถูก	ถูก	แพง	แพง

## 2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ [สมชัย, 2546 และจตุพรและคณะ, 2547]

**2.6.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts)** คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ส่วนใหญ่มักเป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน แต่มีข้อเสียคือ มักสลายตัวหรือเสียดสภาพในภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง



ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาสูงและไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะปฏิกิริยาที่คายความร้อน เนื่องจากสามารถกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าในระบบปฏิกิริยาวិวิพันธ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง แต่มีข้อเสียคือ การแยกสารผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกันทำได้ยาก

## 2.6.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ (heterogeneous catalyst)

### 2.6.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ (supported catalyst)

ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหนึ่ง สามารถแบ่งองค์ประกอบได้เป็นสองส่วนใหญ่ ส่วนแรกคือ ส่วนของสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโดยมากมักเป็นเมทัลโลหะและส่วนที่สองคือ ส่วนของสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวรองรับ ซึ่งมีหน้าที่เปรียบเสมือนฐานรองรับให้โลหะกระจายตัวอยู่ การกระจายตัว (dispersion) ของโลหะมีผลทำให้พื้นที่ผิวของโลหะที่สามารถสัมผัสกับวัฏภาคแก๊ส (gas phase) ได้เพิ่มมากขึ้น สามารถแบ่งชนิดของตัวรองรับได้ 2 ชนิดด้วยกัน คือ

- 1) ตัวรองรับที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน (porous support)
- 2) ตัวรองรับที่มีโครงสร้างไม่เป็นรูพรุน (nonporous support)

โดยปกติแล้วคุณสมบัติของตัวรองรับจะมีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงควรเลือกใช้ตัวรองรับให้เหมาะสม โดยพิจารณาปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้

- 1) ตัวรองรับที่ใช้นั้นต้องเป็นสารที่ไม่ไวต่อปฏิกิริยาอื่นๆ นอกเหนือจากปฏิกิริยาที่ต้องการ
- 2) ตัวรองรับมีสมบัติเชิงกลและเชิงกายภาพ เช่น ความแข็ง ความทนทานต่อแรงอัด แรงกระแทก การนำความร้อน เป็นต้น ตรงตามความต้องการ
- 3) ไม่เปลี่ยนแปลงสภาพภายใต้การทำงาน และสามารถถูกปรับสภาพเมื่อนำกลับมาใช้ใหม่ (regenerate) ได้
- 4) ปกติแล้วตัวรองรับที่ใช้ควรมีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูง แต่อาจไม่จำเป็นเสมอไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับการใช้งาน
- 5) มีราคาไม่แพงจนเกินไป

นอกจากนี้ในการดูดซับโลหะลงบนตัวรองรับ มีตัวแปรอื่นๆที่ต้องพิจารณาอีก เช่น จุดที่ตัวรองรับมีความเป็นกลาง (isoelectric point) ค่าความเป็นกรดเป็นด่างของสารละลาย และไอออนที่ถูกดูดซับ (เพราะถ้าตัวรองรับมีพื้นที่ผิวน้อยจะทำให้พื้นที่ในการดูดซับไอออนน้อยด้วย) เป็นต้น

### 2.6.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ (unsupported catalyst)

ยกตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) [Kouzu และคณะ, 2009] แมกนีเซียมและอะลูมิเนียมไฮโดรทัลไซต์ (MgAl HT) [Cantrell และคณะ, 2005] ออกไซด์ผสมของแคลเซียมและซิงก์ (CaO-ZnO) [Ngamcharussrivichai, 2008]

### การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส [สมชัย, 2546]

สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับกรรมวิธีที่ใช้ในการเตรียม การเตรียมแต่ละครั้งควรคำนึงถึงสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ พื้นที่ผิว เสถียรภาพและความทนทาน

ขั้นตอนก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การสำรวจรวบรวมข้อมูลต่างๆจากวารสารวิชาการ เตรียมสารเคมีและอุปกรณ์ ขั้นตอนต่อไป คือ การเลือกชนิดของตัวรองรับและสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน คือ วิธีอิมเพร็กเนชัน (impregnation) วิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) วิธีคลุกเคล้า (kneading) วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) และวิธีหลอมเหลว (melting) เป็นต้น หลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้ว อาจจำเป็นที่จะต้องทำการล้างซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้น้ำเพื่อกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออก จากนั้นทำการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆ ที่อุณหภูมิ 80-300 องศาเซลเซียส ขั้นตอนสุดท้ายคือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์หรืออาจจะมีไอน้ำพร้อมทั้งกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออกไป ถ้าการเผาถูกดำเนินภายใต้ภาวะที่มีอากาศ เกลือของโลหะหรือเกลือไฮดรอกไซด์ของโลหะจะเปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์และถ้าโลหะออกไซด์นั้นถูกรีดิวซ์อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงก็จะทำให้เกิดเป็นโลหะขึ้น

## การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ด้วยวิธีต่างๆ

### 1) วิธีอิมเพรกเนชัน (impregnation)

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับวิธีหนึ่ง ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันมากที่สุด วิธี impregnation เป็นวิธีการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์หลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการทำให้ตัวรองรับชุ่มด้วยสารละลายนั้น ซึ่งสามารถแบ่งออกได้ 5 วิธี คือ

#### • วิธีดูดซับ (adsorption)

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ ก่อนการเตรียมจะต้องตรวจสอบดูว่าตัวรองรับที่เลือกใช้สามารถดูดซับสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไอออนของโลหะได้มากน้อยเพียงใด หลังจากนั้นจึงทำการดูดซับภายใต้ภาวะที่จะทำให้ปริมาณการดูดซับต่ำกว่าการดูดซับอิมมัตว เพื่อให้มั่นใจว่าปริมาณของสารทั้งหมดถูกดูดซับจนหมด แต่ถ้าการดูดซับถูกกระทำขึ้นโดยการแช่ตัวรองรับในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินกว่าปริมาณการดูดซับที่อิมมัตว และตามด้วยการกรองเอาส่วนที่เกินออกแล้ว เราจะเรียกวิธีนี้ว่าการดูดซับที่ภาวะสมดุล (equilibrium adsorption)

#### • วิธีการดูดซึม (pore filling)

การเตรียมโดยวิธีนี้ ผู้เตรียมจะต้องวัดหาปริมาตรของรูพรุนภายในตัวรองรับก่อน หลังจากนั้นก็จะเติมสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุน ซึ่งตัวรองรับก็จะดูดเอาสารละลายเหล่านั้นเข้าไปในรูพรุน

#### • วิธีทำให้เปียกชุ่ม (incipient wetness)

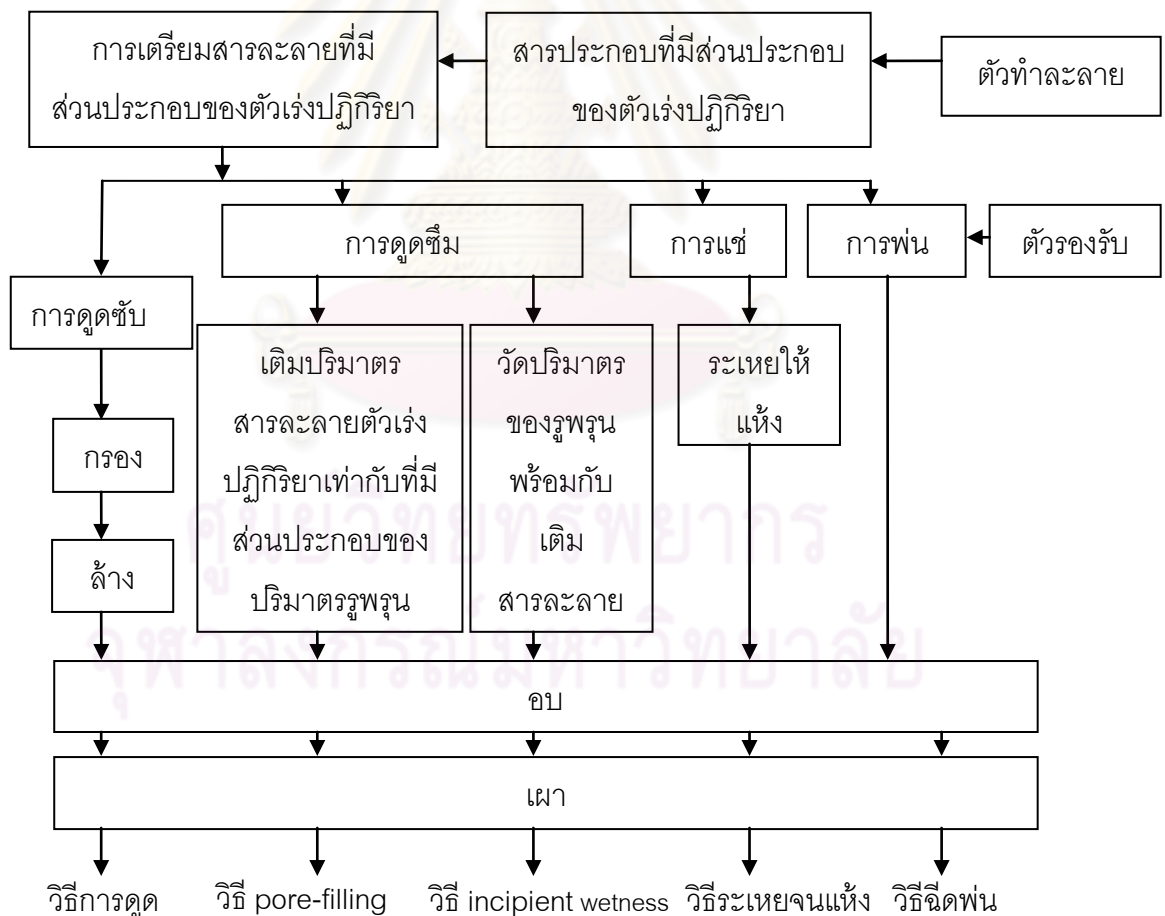
วิธีนี้เป็นวิธีการทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มไปพร้อมๆ กับการวัดปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับนั้นกรรมวิธี คือ กวนตัวรองรับไปพร้อมๆ กับหยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยบิวเรตลงบนพื้นผิวของตัวรองรับ จนกระทั่งตัวรองรับนั้นเปียกอย่างทั่วถึง แต่ไม่เหลือมากจนเกินไป ปริมาณการฉาบสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย

● **วิธีการระเหยจนแห้ง (evaporation to dryness)**

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและนำขึ้นในอ่างน้ำร้อน ทำการกวนไปพร้อมกับให้ความร้อนกับตัวทำละลาย (เช่น น้ำ) จะถูกระเหยจนกระทั่งส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแห้งติดอยู่บนตัวรองรับ วิธีนี้เหมาะสำหรับใช้ในกรณีที่ต้องการให้ปริมาณการฉาบมีจำนวนมากๆ แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือ ยากที่จะทำให้การกระจายตัวส่วนประกอบเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ

● **วิธีพ่น (spray)**

วิธีการนี้จะทำโดยการใส่ตัวรองรับเข้าไปในเครื่องระเหยและการทำกวนไปพร้อมๆกับระบายแก๊สออกจากเครื่องระเหยนั่น หลังจากนั้นทำการพ่นสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับไปพร้อมกับอบให้แห้ง

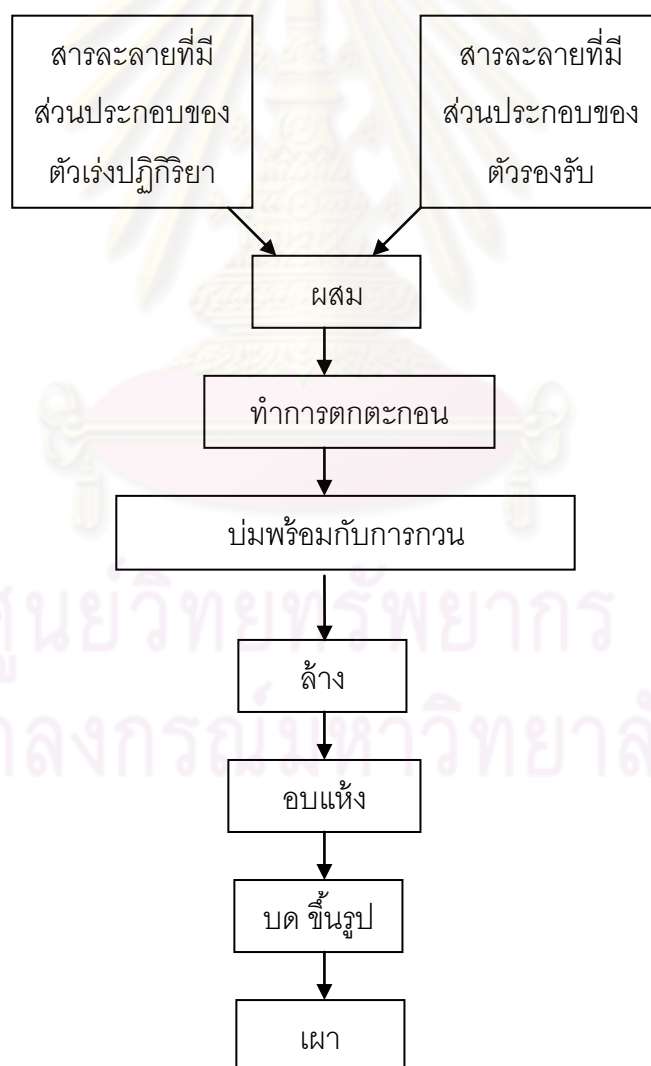


รูปที่ 2.9 แผนภาพของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอิมเพกเนชัน

## 2) วิธีการตกตะกอน แบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ

### • วิธีการตกตะกอนร่วม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นสามารถทำได้โดยการนำเอาสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 1 ชนิดและสารละลายที่มี 1 ชนิด และสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวรองรับผสมเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นทำการเติมสารก่อตะกอน (precipitant) ลงไป ในบางครั้งการตกตะกอนร่วมอาจจะมีเพียงส่วนประกอบของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 2 ชนิดเท่านั้น โดยไม่มีส่วนประกอบของตัวรองรับก็ได้ หลังจากที่ได้ตะกอนแล้วก็จะทำการล้าง อบ ชี้นรูป และเผาต่อไป แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แผนภาพของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

### • วิธีตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ

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

### 3) วิธีการคลุกเคล้า (kneading)

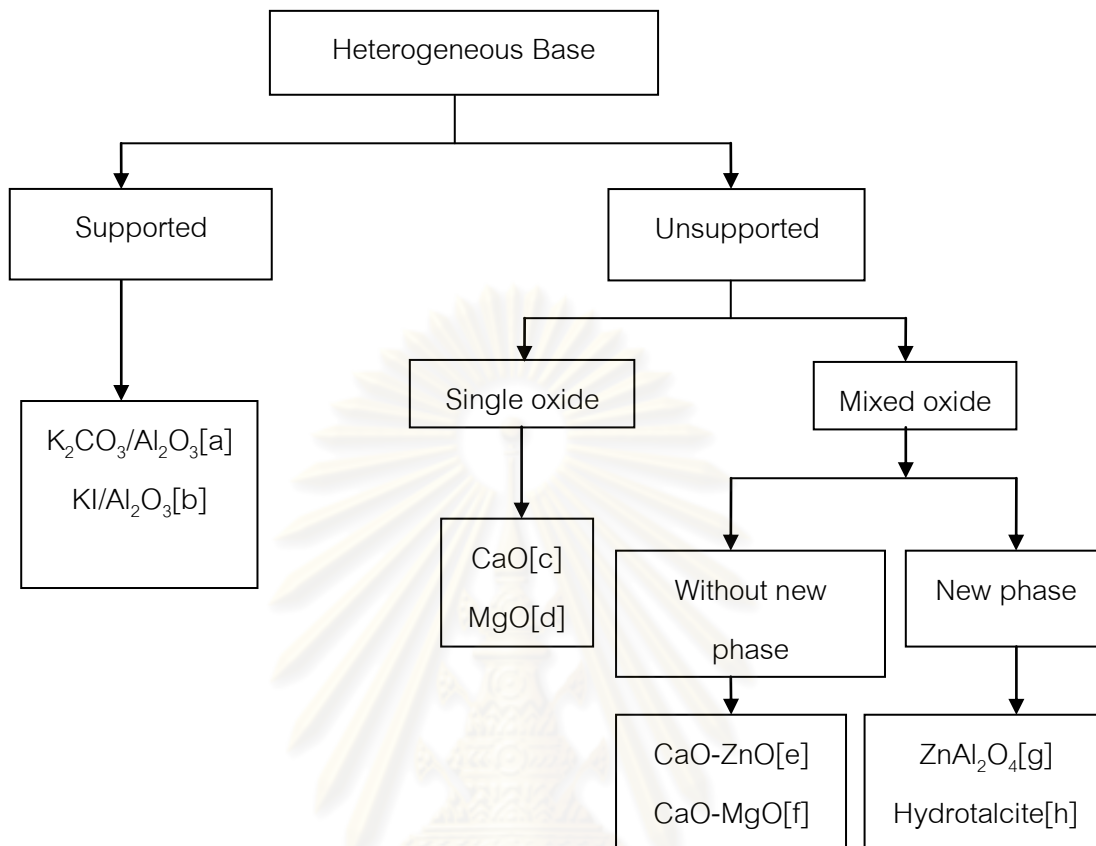
เริ่มด้วยการเตรียมตกตะกอนของส่วนประกอบที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจจะมีมากกว่า 1 ชนิดก่อน หลังจากนั้นจึงเติมตัวรองรับที่มีลักษณะเป็นผงหรือ hydrogel หรือ hydrosol ผสมลงไปกับตะกอนดังกล่าวที่ได้เตรียมขึ้น นอกจากนี้ยังอาจจะมีการเติมสารยึดเหนี่ยว เช่น น้ำ ผสมลงไปด้วย หลังจากนั้นจะทำการคลุกเคล้าด้วยเครื่อง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

### 4) วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange)

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

## 2.7 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสที่นำมาใช้ในทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันมีหลายชนิด เช่น ออกไซด์ผสม (mixed oxide), ไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite) เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสสามารถแบ่งออกได้ตามลักษณะการมีตัวรองรับและไม่มีตัวรองรับโดยแสดงการจำแนกได้ดังรูปที่ 2.11



**รูปที่ 2.11** จำแนกประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส [ [a] Ebiura และคณะ, 2005; [b] Xie และคณะ, 2006; [c] Liu และคณะ, 2008; [d] Gryglewicz และคณะ, 1999; [e] Ngamcharussrivichai และคณะ, 2008; [f] Ngamcharussrivichai และคณะ, 2010; [g] Bournay และคณะ, 2005; [h] Cantrell และคณะ, 2006]

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จะมีปัญหาจากการแพร่ของโมเลกุลของสารตั้งต้น คือ ไตรกลีเซอไรด์มายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้มีความว่องไวน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ ดังนั้นจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลสูงขึ้นเพื่อให้ได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์สูงตามต้องการ แต่ข้อดีที่เป็นจุดเด่นของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ คือ สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง จึงน่าจะช่วยลดต้นทุนค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซล

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส ดังเช่น

**Liu และคณะ, 2008** ศึกษาแคลเซียมเมทอกไซด์ ( $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ ) ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดเบสสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองเพื่อผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากมีความเป็นเบสและความว่องไวสูง ทำให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึง 98 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ภายในเวลาสองชั่วโมง และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ถึง 20 ครั้ง

**GaO และคณะ, 2010** ศึกษาโพแทสเซียมฟลูออไรด์ที่อิมเพกกลงบนแคลเซียมแมกนีเซียม และอะลูมิเนียมไฮโดรทัลไซท์ ( $\text{KF}/\text{Ca-Mg-Al HT}$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส สำหรับเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ทำให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 338 เคลวิน อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 12 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมัน

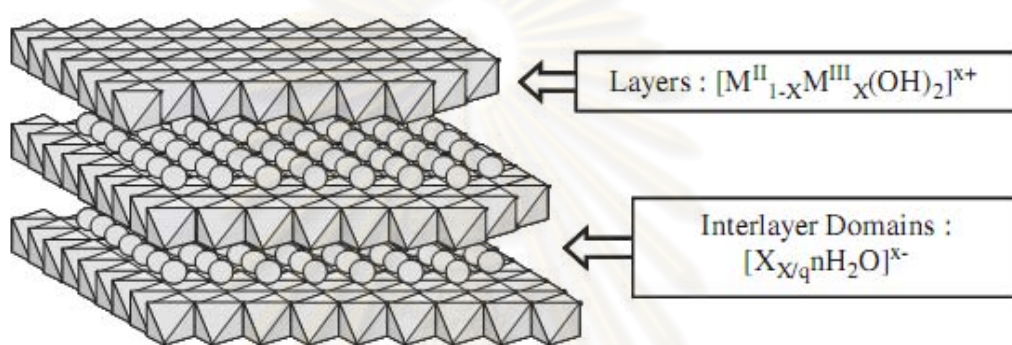
**Kim และคณะ, 2004** ศึกษาการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง โดยใช้  $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 9 ต่อ 1 จะสามารถให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

**Ngamcharussrivichai และคณะ, 2008** ศึกษาการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยออกไซด์ผสมของแคลเซียมและซิงก์ พบว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 30 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมัน ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์มากกว่า 94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.25 และเมื่อวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของออกไซด์ผสมพบว่ามีความหนาอนุภาคเล็กและพื้นที่ผิวสูงกว่าเมื่อเทียบกับ  $\text{CaO}$  และ  $\text{ZnO}$  นอกจากนี้การรวมตัวกันของแคลเซียมกับซิงก์ยังช่วยลดอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา



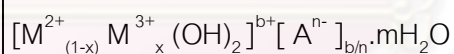
## 2.8 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ [Frost และคณะ, 1992]

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (layered double hydroxides, LDH's) หรือไฮโดรทัลไซท์ (hydrotalcites) เป็นแร่ดินเหนียวที่มีประจุลบ โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นอนุพันธ์ของโครงสร้างบรูไซต์ (brucite structure,  $Mg(OH)_2$ ) โดยไอออนที่มีประจุสามบวก อาทิเช่น  $Al^{3+}$  หรือ  $Fe^{3+}$  จะเข้าไปแทนที่ส่วนหนึ่งของ  $Mg^{2+}$  การแทนที่ของไอออนที่มีประจุสามบวก จะทำให้ชั้นไฮดรอกไซด์เกิดประจุบวก ดังนั้นชั้นไฮดรอกไซด์จะถูกชดเชยด้วยไอออนลบ ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ [Forano และคณะ, 2006]

### 2.8.1 สูตรโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์



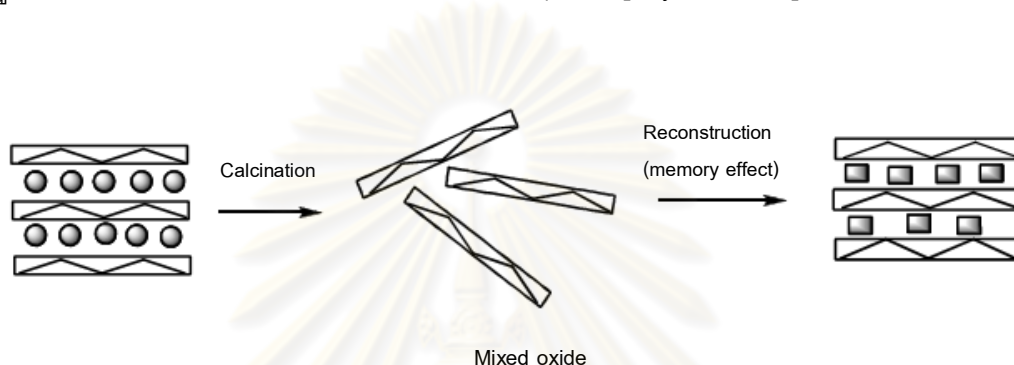
โดยที่  $M^{2+}$  และ  $M^{3+}$  คือ ไอออนที่มีประจุบวกสองและบวกสาม ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในตำแหน่งออกตาฮีดรอล (octahedral) ภายในชั้นไฮดรอกไซด์

$x$  คือ ค่าคงที่ระหว่าง 0.17 และ 0.33 (โดยคำนวณจาก  $x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ )

$A^{n-}$  คือ ไอออนที่มีประจุลบอยู่ระหว่างชั้นไฮดรอกไซด์ โดยที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้

โดยทั่วไปแล้วเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์จะสลายโครงสร้างอยู่ในรูปออกไซด์โลหะ  $M^{2+}$  และ  $M^{3+}$  เมื่อนำมาผสมในสารละลายเอควิวสโครงสร้างของออกไซด์เหล่านี้จะกลับคืนเป็นโครงสร้างชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ร่วมกับไอออนประจุลบในสารละลายกลับมาสู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้น ซึ่งอาศัยหลักการที่เรียกว่า “memory effect” ดังแสดงแผนภาพกระบวนการฟื้นฟู

สภาพในรูปที่ 2.13 โดยการแลกเปลี่ยนโลหะออกไซด์ผสมกับวัสดุโครงสร้างแบบเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์นั้น เรียกได้หลายชื่อ คือ regeneration, reconstruction, restoration หรือ rehydration โดยวิธีนี้จะใช้เมื่อต้องการแทรกโมเลกุลขนาดใหญ่ เพื่อหลีกเลี่ยงการแข่งขันของสารอนินทรีย์ที่มาจากเกลือของโลหะ พบว่าอุณหภูมิในการเผาไหม้ผลต่อการฟื้นฟูโครงสร้าง เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาสูงมาก การฟื้นฟูโครงสร้างจะลดลงเนื่องจากเกิดการเคลื่อนของโลหะบวกของไปสู่อำนาจเตตระไฮดรอลเกิดเป็นฟอรัมสปิเนล (spinel) [Miyata, 1980]



รูปที่ 2.13 กระบวนการฟื้นฟูสภาพ (reconstruction)

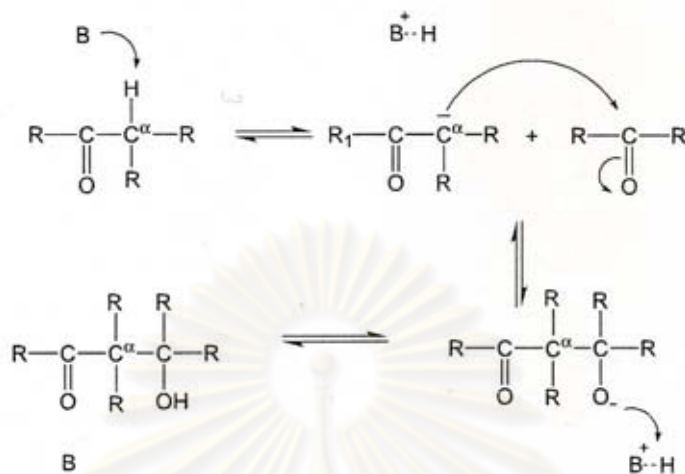
## 2.8.2 การประยุกต์ใช้เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ไม่เหมาะสำหรับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรงเนื่องจากมีระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่แคบ โดยภายในช่องว่างระหว่างชั้นมีไฮดรอกซิลที่มีความเป็นเบสต่ำ จึงนิยมนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ไปผ่านกระบวนการปรับปรุงลักษณะสมบัติด้วยวิธีต่างๆก่อนใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ทำการเผาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-450 องศาเซลเซียสให้อยู่ในรูปออกไซด์ผสมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ยกตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่

- แอลดอลคอนเดนเซชัน (aldol condensation)

แอลดอลคอนเดนเซชันเป็นปฏิกิริยาการรวมตัวระหว่างแอลดีไฮด์ (aldehyde) กับแอลดีไฮด์ หรือ คีโตน (ketone) กับคีโตน โดยต้องมีตำแหน่งแอลฟาไฮโดรเจน ( $\alpha$ -H) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะเข้าทำปฏิกิริยาตรงตำแหน่งแอลฟาไฮโดรเจนทำให้สารประกอบคาร์บอนิลเกิดคาร์ไบออน (carbanion) ซึ่งจะไปรวมตัวกับสารประกอบคาร์บอนิลตัวที่สอง วัฏจักรของตัวเร่งปฏิกิริยาสิ้นสุดเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาให้โปรตรอน ( $H^+$ ) ผลิตภัณฑ์ที่ได้

เรียกว่า แอลดอล (aldol) ซึ่งมีชื่อเรียกเฉพาะว่าสารเบต้าไฮดรอกซีแอลดีไฮด์ ( $\beta$ -hydroxyaldehyde) หรือ เบต้าไฮดรอกซีคีโตน ( $\beta$ -hydroxyketone) แสดงไว้ดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 กลไกการเกิด aldol condensation โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส [Mcmurry, 1992]

- **ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification)**

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาเปลี่ยนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์เป็นโมโนแอลคิลเอสเทอร์ (mono-alkyl ester) หรือไบโอดีเซล และกลีเซอรอล โดยโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โมเลกุลเล็ก จากงานวิจัยมีการศึกษาการนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (layered double hydroxides) ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดเบสสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ยกตัวอย่างเช่น

Jiang และคณะ, 2010 ศึกษาการเตรียมซิงก์และอะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซล โดยอัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเป็น 3.74 ต่อ 1 หลังจากสังเคราะห์จะนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 84.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ภายในเวลา 90 นาที เมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของสารประกอบเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มีความเป็นเบสสูงกว่า 11.1

GaO และคณะ, 2010 ศึกษาการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับน้ำมันปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสของ KF/Ca-Al HT เพื่อผลิตไบโอดีเซล พบว่าอัตราส่วนโดยมวลของ  $\text{KF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ต่อ CaAl HT เท่ากับ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการ

ทำปฏิกิริยา 65 องศาเซลเซียส ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 10 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมงให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 97.98 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และสำหรับอัตราส่วนโดยมวลของ  $KF \cdot 6H_2O$  ต่อ CaAl HT เท่ากับ 100 ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน เพียงเวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึง 99.74 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ 97.14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสำหรับเวลา 1 ชั่วโมง

## 2.9 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

**Kouzu และคณะ, 2008** ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วิวิธพันธุ์ของแข็งชนิดเบส โดยใช้ในทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอลเพื่อผลิต ไบโอดีเซล ซึ่งในระหว่างทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน CaO จะเปลี่ยนไปเป็นแคลเซียมไดกลีเซอรอไซด์ (calcium diglyceroxide,  $Ca(C_3H_7O_3)_2$ ) โดยที่ CaO จะรวมตัวกับกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ทำให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์ลดลง 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจาก  $Ca(C_3H_7O_3)_2$  มีความว่องไวต่อทรานส์เอสเทอริฟิเคชันต่ำกว่า CaO

**Kouzu และคณะ, 2009** ศึกษาการชะละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดเบส จากทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอล โดยใช้แคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าปริมาณการชะละลายของแคลเซียมที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์น้ำมันและกลีเซอรอลเท่ากับ 139 และ 4602 ppm ตามลำดับ คิดเป็น 10.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ จากการศึกษายังพบว่า CaO เกิดสารประกอบใหม่กับกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากทรานส์เอสเทอริฟิเคชันกลายเป็นแคลเซียมไดกลีเซอรอไซด์ (calcium diglyceroxide,  $Ca(C_3H_7O_3)_2$ ) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นเบสลดลง เนื่องจากแคลเซียมไดกลีเซอรอไซด์ละลายในเมทานอลได้

**Miguel Rubio-Caballero และคณะ, 2009** ศึกษาการใช้แคลเซียมไฮดรอกซีซิงเคต (calcium hydroxyzincate,  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันดอกทานตะวัน โดยผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เพื่อผลิตเมทิลเอสเทอร์ (methyl ester, ME) พบว่าทรานส์เอสเทอริฟิเคชันครั้งที่ 1 ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์มากถึง 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในทรานส์เอสเทอริฟิเคชันครั้งที่ 2 และ 3 พบว่าผลได้เมทิลเอสเทอร์ลดลงเพียงเล็กน้อย และได้มีการทดสอบการนำแคลเซียมไฮดรอกซีซิงเคตไปสัมผัสกับอากาศเป็นเวลา 14 วัน ก่อนนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึง 91เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าโครงสร้างของแคลเซียมไฮดรอกซีซิงเคตเป็นโครงสร้างที่ไม่เสถียร

**Jose Campos-Molina และคณะ, 2010** ศึกษาการใช้เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (layered double hydroxide, LDH) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2 ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันดอกทานตะวัน และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) พบเฟสผสมของแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และแคลเซียมอะลูมิเนต ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2 ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์ 98 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมอะลูมิเนตไปใช้พบว่าผลได้เมทิลเอสเทอร์น้อยกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2 จึงสามารถบอกได้ว่าการชะละลายที่เกิดขึ้นจากแคลเซียมอะลูมิเนตน้อยกว่า เนื่องจากโครงสร้างของแคลเซียมอะลูมิเนตมีการยึดเกาะกันอย่างแน่นหนา

**Benjapornkulaphong และคณะ, 2009** ศึกษาการเตรียมโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทชนิดต่างๆบนตัวรองรับอะลูมินาด้วยวิธีอิมเพกเนชัน ในทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม จะเห็นว่าตัวรองรับอะลูมินา ไม่พบผลได้เมทิลเอสเทอร์ แต่เมื่อเราทำการอิมเพกเนชันแคลเซียมไนเตรตลงบนตัวรองรับอะลูมินา พบว่าผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึง 94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและเมื่อเปรียบเทียบกับ CaO ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน พบว่าผลได้เมทิลเอสเทอร์ของการอิมเพกเนชันสูงกว่า เนื่องจากการอิมเพกเนชันช่วยในการกระจายตัวของโลหะที่ว่องไวลงบนตัวรองรับได้ แต่ยังไม่ได้ช่วยให้การชะละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง อาจเนื่องจากการยึดเกาะกันที่ไม่แข็งแรงของ CaO กับตัวรองรับอะลูมินาทำให้ CaO มีโอกาสในการหลุดออกได้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

##### 3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1) ซิงก์ไนเตรต (Zinc nitrate,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 98.5%): Qrec
- 2) อะลูมิเนียมไนเตรต (Aluminium nitrate,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , 98%): Ajax Finechem
- 3) แคลเซียมไนเตรต (Calcium nitrate,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 99%): Ajax Finechem
- 4) แอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium carbonate,  $(NH_4)_2CO_3$ , 30%): Ajax Finechem
- 5) สารละลายแอมโมเนียม (Ammonium solution, 25%): Merck

##### 3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

- 1) ไตรลอริน (Trilaurin,  $C_{39}H_{74}O_6$ , 99%): Fluka
- 2) ไตรโอเลอิน (Triolein,  $C_{57}H_{104}O_6$ , 60%): Fluka
- 3) เมทานอล (Methanol,  $CH_3OH$ , 99.5%): commercial grade
- 4) โซเดียมซัลเฟต (Sodium sulfate, 99%): Riedel-deHaën

##### 3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์

- 1) เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Methyl heptadecanoate,  $C_{18}H_{36}O_2$ , 99.5%): Fluka
- 2) นอร์มอลเฮปเทน (n- $C_7H_{16}$ , 99.8%): Fisher Scientific

##### 3.1.4 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์อนุพันธ์กลีเซอรอล

- 1) ไตรคาพรีน (Tricaprin,  $C_{33}H_{62}O_6$ , 99%): Sigma Aldrich
- 2) สารมาตรฐานโมโนลอริน (Monolaurin,  $C_{15}H_{30}O_4$ , 99%): Sigma Aldrich
- 3) สารมาตรฐานไดลอริน (Dilaurin,  $C_{27}H_{52}O_5$ , 99%): Sigma Aldrich
- 4) สารมาตรฐานไตรลอริน (Trilaurin,  $C_{39}H_{74}O_6$ , 99%): Sigma Aldrich
- 5) สารมาตรฐานโมโนโอเลอิน (Monoolein,  $C_{21}H_{40}O_4$ , 99%): Sigma Aldrich
- 6) สารมาตรฐานไดโอเลอิน (Diolein,  $C_{39}H_{72}O_5$ , 99%): Sigma Aldrich
- 7) สารมาตรฐานไตรโอเลอิน (Triolein,  $C_{57}H_{104}O_6$ , 99%): Sigma Aldrich
- 8) สารมาตรฐานบิวเทนไตรออล (Butanetriol,  $C_4H_{10}O_3$ , 99%): Sigma Aldrich
- 9) สารมาตรฐานกลีเซอรอล (Glycerol,  $C_3H_8O_3$ , 99%): Sigma Aldrich

10) นอร์มอลเฮปเทน ( $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , 99.8%) : Fisher Scientific

### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

#### 3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1) ชามกระเบื้อง (crucible)
- 2) บีกเกอร์ขนาด 100 250 และ 600 มิลลิลิตร
- 3) แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
- 4) ตู้อบไฟฟ้า (oven)
- 5) เครื่องวัดพีเอช (pH meter)
- 6) เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace)
- 7) โถปลอดความชื้น (dessiccator)
- 8) กระดาษกรองเบอร์ 42 (filter paper No. 42)
- 9) กระดาษกรองเบอร์ 1 (filter paper no. 1)
- 10) ข้อนตักสาร (spectula)
- 11) เครื่องชั่ง (analytical balance)
- 12) ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) ขนาด 100 และ 250 มิลลิลิตร
- 13) กระบอกตวง (cylinder) ขนาด 10 และ 100 มิลลิลิตร
- 14) เครื่องกวน (stirrer plate)
- 15) อ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath)
- 16) ชุดกรองปั๊ม (suction flask and pump)
- 17) ปั๊ม (peristaltic pump)
- 18) เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)

#### 3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

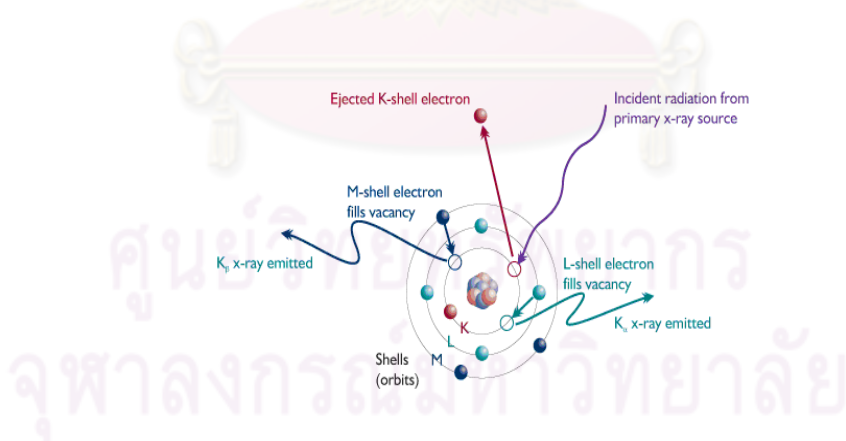
- 1) ขวดก้นกลมคอเดี่ยว (round bottom flask)
- 2) ขวดก้นกลมสามคอ (three-neck round bottom flask)
- 3) คอนเดนเซอร์ (condenser)
- 4) เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)
- 5) อ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath)
- 6) แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
- 7) เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator)

## 8) เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge)

## 3.2.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา

## 3.2.3.1 เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray fluorescence spectrometer : XRF)

เครื่อง XRF ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น PE 2400 ของ Siemens ซึ่งเครื่อง XRF เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุในสารตัวอย่าง โดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence) ที่ปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่างที่เกิดขึ้น (รูปที่ 3.1) เนื่องจากรังสีเอ็กซ์ปฐมภูมิ (primary X-ray photon) จากหลอดรังสีเอ็กซ์พุ่งเข้าชนสารตัวอย่าง เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมภายในสารตัวอย่างหลุดออกจากอะตอมในรูปของโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในวงอิเล็กตรอนนั้น อิเล็กตรอนวงนอกจึงเข้ามาแทนที่ช่องว่างดังกล่าวพร้อมทั้งปล่อยโฟตอน (photon) ออกมาซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “ฟลูออเรสเซนซ์” (fluorescence) เนื่องจากโฟตอนที่ถูกปล่อยออกมาจากธาตุต่างชนิดในชิ้นงาน จะมีความยาวคลื่นและพลังงานต่างกันและปริมาณของ photon ที่เปล่งออกมาขึ้นอยู่กับปริมาณของธาตุนั้นในสารนั้นๆ ข้อมูลนี้จึงสามารถนำมาวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุ และธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่างได้

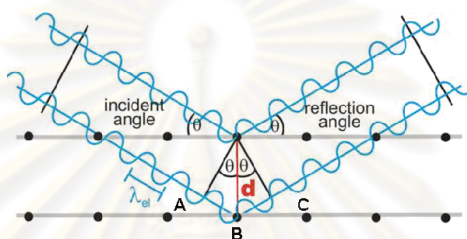


รูปที่ 3.1 เทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF)



### 3.2.3.2 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)

เครื่อง XRD ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น D8 Discover ของ Bruker โดยเครื่อง XRD เป็นเครื่องมือที่อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบลงบนระนาบผลึกของสารตัวอย่าง การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นเมื่อเส้นทางการเดินของรังสีทั้งสองต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น เมื่อรังสีตกกระทบทำมุม  $\theta$  กับระนาบของผลึกซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ  $d$  ก็จะมีรังสีสะท้อนทำมุมขนาดเท่ากับมุมตกกระทบ ( $\theta$ ) ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 เทคนิค X-ray diffraction (XRD)

เงื่อนไขของการเลี้ยวเบนของรังสี คือ

$$AB + BC = n\lambda$$

แต่  $AB = BC = d \sin \theta$

ดังนั้น  $2d \sin \theta = n\lambda$  (3.1)

สมการที่ 3.1 เรียกว่า “Bragg’s Equation” เป็นเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสี

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

เนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีส่วนผสมหรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้

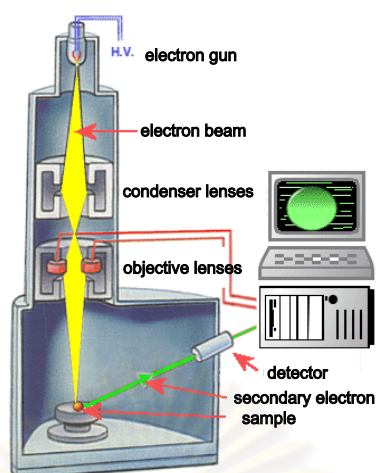
### 3.2.3.3 เครื่องสแกนิงอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning electron microscope: SEM)

เครื่อง SEM ที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็นรุ่น JSM-5800 LV ของ JEOL เครื่อง SEM แสดงดังรูป 3.3 เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์สัณฐาน (morphology) และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา หลักการทำงานของ SEM แสดงดังรูปที่ 3.4 เริ่มจากการปล่อยลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) โดยใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) โฟกัสอิเล็กตรอนนั้นให้ตกกระทบผิวหน้าของสารตัวอย่าง ทำให้อิเล็กตรอนของสารตัวอย่างหรืออิเล็กตรอนทุติยภูมิหลุดออกมา แล้วสะท้อนไปยังเครื่องรวบรวมอิเล็กตรอน เครื่องจับสัญญาณจะจับสัญญาณเอาไว้แล้วขยายให้มากขึ้น เพื่อส่งผลและแปรผลเป็นภาพออกมา กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน เป็นเครื่องมือวิทยาศาสตร์ช่วยขยายตาประเภทกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนฉายหรือส่องกราดไปบนผิวของตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบให้ได้ข้อมูลของลักษณะพื้นผิว ปรากฏเป็นภาพขยายที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าหรืออาจบันทึกภาพที่ปรากฏบนแผ่นฟิล์ม

ส่วนระบบการเกิดภาพใน SEM เป็นระบบที่ค่อนข้างจะยุ่งยากไม่ใช่เป็นเงาที่ภาพที่เกิดขึ้นโดยตรงอันเกิดจากลำแสงอิเล็กตรอนผ่านหรือไม่สามารถจะผ่านตัวอย่าง ภาพใน SEM จึงเป็นภาพที่เกิดโดยทางอ้อมซึ่งเป็นการรวบรวมสัญญาณที่เกิดภายหลังการกระทบของลำแสงอิเล็กตรอน แล้วเปลี่ยนไปเป็นภาพให้ปรากฏบนจอภาพที่มีลักษณะคล้ายจอโทรทัศน์ หรืออีกนัยหนึ่งภาพที่เกิดขึ้นใน SEM ก็คือผลจากการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณไฟฟ้าให้เป็นภาพ



รูปที่ 3.3 เครื่องสแกนิงอิเล็กตรอนไมโครสโคป รุ่น JSM-5800 LV



รูปที่ 3.4 เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)

### 3.2.3.4 เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer: FTIR)

เครื่อง FTIR ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น Spectrum One ของ Perkin Elmer ดังแสดงในรูปที่ 3.5 เป็นเครื่องที่ใช้หลักการสั่นของอะตอมหรือหมู่ของอะตอมภายในโมเลกุลมีระดับพลังงานในช่วงรังสีอินฟราเรด ซึ่งเทคนิคนี้สามารถบอกหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างได้



รูปที่ 3.5 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer รุ่น Spectrum One ของ Perkin Elmer

### 3.2.3.5 เครื่องวิเคราะห์การดูดซับเชิงเคมี (chemisorptions analyzer)

เครื่องวิเคราะห์การดูดซับเชิงเคมีในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น AutoChem II 2920 ของ Micromeritics ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด Thermal conductivity detector (TCD) แสดงดังรูปที่ 3.6 โดยใช้ฟังก์ชันการคายคาร์บอนไดออกไซด์แบบโปรแกรมอุณหภูมิ (temperature-programmed desorption of CO<sub>2</sub>) โดยจะใช้ CO<sub>2</sub> เป็นกรดจะไปดูดซับที่ตำแหน่งเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา

การดูดซับเชิงเคมีเป็นช่วงของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>-pulse chemisorption) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้หาปริมาณตำแหน่งเบสรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ 120 องศาเซลเซียส สภาวะที่ใช้มีดังนี้ กำจัดพอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ออกก่อน โดย pretreat ภายใต้แก๊สอาร์กอน (50 mL/min) ที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลง มาที่ 120 องศาเซลเซียส และทำการ flow แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (10 mL/min) เป็นช่วง จนกระทั่งตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จนอิ่มตัว



รูปที่ 3.6 เครื่อง Chemisorption analyzer รุ่น AutoChem II 2920 ของ Micromeritics

### 3.2.3.6 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน (Surface area and porosity analyzer)

เครื่อง Surface area and porosity analyzer แสดงดังรูปที่ 3.7 เป็นเครื่องมือที่ใช้เพื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิว (surface area) ขนาดรูพรุน (pore diameter) และปริมาตรรูพรุน (pore volume) ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับไนโตรเจน (N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurement) โดยอาศัยหลักการวิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET)



รูปที่ 3.7 เครื่อง Surface area and porosity analyzer รุ่น ASAP 2020 ยี่ห้อ Micromeritic

### 3.2.3.7 เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermal analyser)

เครื่อง thermal analyzer ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น Pyris Diamon ของ Perkin Elmer แสดงดังรูปที่ 3.8 โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาลิซิส (Thermal gravimetric/differential thermal analysis : TG/DTA) ซึ่งวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนและวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิ เครื่องประกอบด้วยเตาเผา (furnace) ที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ (temperature programmer) และมีระบบการชั่งน้ำหนักเข้ามาประกอบ ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสามารถนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างที่ทดสอบ เช่น อุณหภูมิในการสลายตัว



รูปที่ 3.8 เครื่อง Thermal analyzer รุ่น Pyris Diamon ของ PerkinElmer

### 3.2.4 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์หาเมทิลเอสเทอร์

การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) รุ่น CP-3800 ของ Varian แสดงดังรูปที่ 3.9 ประกอบกับเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติใช้ Capillary column รุ่น DB 1 HT ความยาว 10 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางของคอลัมน์ 0.32 เมตร ภายในบรรจุ AT<sup>TM</sup>- 1 HT หนา 10 ไมโครเมตร ซึ่งทำหน้าที่เป็นเฟสคงที่สามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุด 380 องศาเซลเซียส และใช้ดีเทคเตอร์ชนิด FID (flame ionization detector) เพื่อวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ดังตารางที่ 3.1

**ตารางที่ 3.1** ภาวะในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

Conditions	Value
Carrier gas (He) flow rate	1.5 mL/min
Make up gas (He) pressure	28 kPa
Hydrogen pressure (for FID)	30 kPa
Air pressure (for FID)	300 kPa
Detector temperature (FID)	250 °C
Split ratio	Off
Inject volume	0.1 µL
Column initial temperature	50 °C
Column temperature	200 °C

การวิเคราะห์หาเมทิลเอสเทอร์เชิงปริมาณใช้วิธี internal standard method โดยใช้ methyl heptadecanoate (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> 99.5%, Fluka) เป็นสารมาตรฐานและใช้นอร์มอลเฮปเทน (n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 99.8%, Fisher Scientific) เป็นตัวทำละลาย ตามวิธีวิเคราะห์มาตรฐาน EN 14103



รูปที่ 3.9 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น CP-3800 ของ varian

### 3.2.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์อนุพันธ์กลีเซอไรด์

การวิเคราะห์หาปริมาณอนุพันธ์กลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์ที่ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น CP-3800 ของ Varian ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด FID (flame ionization detector) ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 3.2

การวิเคราะห์หาอนุพันธ์กลีเซอไรด์ในชั้นเมทิลเอสเทอร์ใช้วิธี internal standard method โดยใช้ methyl heptadecanoate เป็นสารมาตรฐานในการหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ตามวิธีวิเคราะห์มาตรฐาน EN 14105 และใช้ tricaprin เป็นสารมาตรฐานในการหาปริมาณอนุพันธ์กลีเซอไรด์และใช้ n-heptane เป็นตัวทำละลาย

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.2 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์หาปริมาณโมโนกลีเซอไรต์ ไดกลีเซอไรต์ และไตรกลีเซอไรต์ในผลิตภัณฑ์

Condition	Value
Carrier gas (He) flow rate	1.5 mL/min
Make up gas (He) pressure	28 kPa
Hydrogen pressure (for FID)	30 kPa
Air pressure (for FID)	300 kPa
Detector temperature (FID)	350 °C
Split ratio	Off
Injection part temperature	350 °C
Inject volume	0.1 $\mu$ L
Column initial temperature	50 °C
Column temperature	350 °C

### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

#### 3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method)

แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่หนึ่ง ตกตะกอนด้วยโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ส่วนที่สอง ตกตะกอนด้วยแอมโมเนียมคาร์บอเนต  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )

##### ส่วนที่หนึ่ง

1) เตรียมสารละลายเกลือไนเตรตของโลหะแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม ละลายในน้ำ DI (deionization water) 80 มิลลิลิตร อัตราส่วนโดยโมลทั้งหมดของโลหะเท่ากับ  $0.103 \text{ โมล}$  ปริมาณของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมที่ใช้แสดงตัวอย่างการคำนวณไว้ในภาคผนวก ก

2) หลังจากนั้นสารละลายผสมของโลหะถูกเติมอย่างช้าๆ ด้วยสารละลายผสมของ  $(\text{Na}_2\text{CO}_3)$   $0.107 \text{ โมล}$  และ  $(\text{NaOH})$   $0.156 \text{ โมล}$  ที่ผสมกับน้ำ DI ปริมาตร 88 มิลลิลิตร ภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่อง พีเอชในการตกตะกอนของสารละลายอยู่ในช่วงระหว่าง 10-11.5



3) เมื่อตกตะกอนเสร็จสารละลายผสมจะถูกกรองอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง และหลังจากนั้นจะถูกนำไปบ่มในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ของผสมที่ได้มีลักษณะเป็นตะกอนสีขาวขุ่น

4) เมื่อบ่มเสร็จของผสมจะถูกนำไปกรองเพื่อแยกส่วนที่เป็นตะกอนสีขาวขุ่นออก โดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร ด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มและล้างด้วยน้ำ DI จนกระทั่งมีค่าพีเอชเท่ากับ 7

5) ตะกอนสีขาวขุ่นที่ได้ถูกนำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิต่างๆตามต้องการ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อัตราเร็ว 3 องศาเซลเซียสต่อนาที

### ส่วนที่สอง

1) เตรียมสารละลายเกลือไนเตรตผสมของโลหะแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมละลายในน้ำ DI (deionization water) 100 มิลลิลิตร อัตราส่วนโดยโมลทั้งหมดของโลหะเท่ากับ 0.15 โมล ปริมาณของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมที่ใช้แสดงตัวอย่างการคำนวณไว้ในภาคผนวก ก

2) หลังจากนั้นสารละลายผสมของโลหะถูกเติมอย่างช้าๆด้วยสารละลายผสมของ  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  0.2 โมล และ  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.566 โมล ที่ผสมน้ำ DI ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ภายใต้การกรองอย่างต่อเนื่อง พีเอชในการตกตะกอนของสารละลายอยู่ในช่วงระหว่าง 8-9.5

3) เมื่อตกตะกอนเสร็จสารละลายผสมจะถูกกรองอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง และหลังจากนั้นจะถูกนำไปบ่มในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 65 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 18 ชั่วโมง ของผสมที่ได้มีลักษณะเป็นตะกอนสีขาวขุ่น

4) เมื่อบ่มเสร็จของผสมจะถูกนำไปกรองเพื่อแยกส่วนที่เป็นตะกอนสีขาวขุ่นออก โดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร ด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มและล้างด้วยน้ำ DI จนกระทั่งมีค่าพีเอชเท่ากับ 7

5) ตะกอนสีขาวขุ่นที่ได้ถูกนำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิต่างๆตามต้องการ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อัตราเร็ว 3 องศาเซลเซียสต่อนาที

### 3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการอิมเพรกเนชัน (impregnation method)

1) ทดสอบหาปริมาณของรูพรุนภายในของตัวรองรับด้วยน้ำ DI จนกระทั่งตัวรองรับนั้นเปียกอย่างทั่วถึง บันทึกปริมาณของน้ำกลับ

2) เตรียมตัวรองรับของโลหะผสมของซิงก์และอะลูมิเนียม โดยวิธีการตกตะกอนร่วมตามวิธีที่ปรากฏในข้อที่ 3.3.1 (ส่วนที่สอง) อัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2 ตัวรองรับที่เตรียมได้ เรียกว่า ซิงก์และอะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ หลังจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3) สารละลายของแคลเซียมไนเตรตถูกอิมเพรกลงบนตัวรองรับของซิงก์และอะลูมิเนียม ในอัตราส่วนของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.5, 0.75 และ 1 ตามลำดับ แสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ก และกวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จนกระทั่งลักษณะของสารมีความหนืดและแห้ง

4) หลังจากนั้นนำของแข็งที่ได้ไปอบในตู้อบอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิต่างๆตามต้องการเป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราเร็ว 3 องศาเซลเซียส ต่อนาที ก่อนนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

### 3.3.3 การทำทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล

1) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้วผสมกับเมทานอลภายในขวดก้นกลม วิธีการคำนวณแสดงไว้ในภาคผนวก ข ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของน้ำมัน และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ใช้เท่ากับ 6 ต่อ 1 10 ต่อ 1 15 ต่อ 1 และ 30 ต่อ 1 ตามลำดับ ติดตั้งเครื่องควบแน่นไว้พร้อมกับกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

2) จากนั้นค่อยๆเติมไตรกลีเซอไรด์ เช่น ไตรลอริน และไตรโอเลอิน ตามปริมาณที่คำนวณได้ลงในขวดก้นกลม และทำการกวนต่อเนื่อง เริ่มจับเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3) หลังจากสิ้นสุดในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง เทของผสมที่ได้ใส่หลอดปั่นเหวี่ยง แล้วทำการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที เพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยา ออกจากผลิตภัณฑ์ของเหลว (เมทิลเอสเทอร์ เมทานอล และกลีเซอรอล)

4) นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไประเหยเมทานอลออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที

5) เทผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เหลือใส่หลอดปั่นเหวี่ยง เพื่อแยกชั้นเมทิลเอสเทอร์ (ชั้นบน) และกลีเซอรอล (ชั้นล่าง) จากนั้นใช้หลอดหยดดูดชั้นเมทิลเอสเทอร์ออกจากชั้นของ กลีเซอรอล

6) นำส่วนของเมทิลเอสเทอร์ล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วกำจัดน้ำที่มีอยู่ในเมทิลเอสเทอร์ด้วย anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  แล้วกรอง  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ออกโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1

7) เก็บเมทิลเอสเทอร์ที่ได้แล้วนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบเมทิลเอสเทอร์ด้วย เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น CP-3800 ของ Varian

### 3.3.4 การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์

การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ยี่ห้อ Varian รุ่น CP-3800 แบบ FID Detector ซึ่งมีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตาราง ที่ 3.1

การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์จะใช้วิธี Internal Standardization Method ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ได้ถูกต้องและแม่นยำ โดยใช้เมทิลเฮปตะเดคาโนเอท (Methyl heptadecanoate,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ) เป็น internal standard และใช้ n-heptane เป็นตัวทำละลาย

### 3.3.5 การวิเคราะห์ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์

การทำกรดไขมันและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่าย ใช้วิธีการที่ดัดแปลง จากมาตรฐาน EN 14105

1) ชั่งน้ำหนักของผสมผลิตภัณฑ์ 0.1 กรัมลงในขวดปริมาตร (vial)

2) เติม N-methyl-N-trimethylsilyl trifluoroacetamide (MSTFA) เข้มข้นร้อยละ 99 ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ของกรดไขมันและกลีเซอไรด์ เขย่าอย่างแรง 1 นาที

3) ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 25 นาที

4) เติม tricaprin เข้มข้น 8 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เป็นสารมาตรฐานเทียบกับโมโน-, ได- และไตรกลีเซอไรด์

5) เติม methyl heptadecanoate เข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เป็น internal standard เทียบกับกรดไขมันแล้วปรับปริมาตรด้วย n-heptane

### 3.3.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (reusability and regeneration)

การฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธี เช่น

1) การนำตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้ในทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ไปกวนผสมกับเมทานอลเป็นเวลา 15 นาที แล้วจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมกับเมทานอลที่กวน ไปใช้ในทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในครั้งต่อไป

2) การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วไปกวนผสมกับเมทานอล เป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก จากนั้นเปลี่ยนเมทานอลใหม่ แล้วนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยารั้งต่อไป

3) การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ล้างด้วยเมทานอลกวนเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากเมทานอล แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 คืน และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

4) การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วผสมกับของผสมของเมทานอลและ 5 โมลาร์ของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ กวนเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก เพื่อนำไปอบต่อที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

#### 4.1 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.1.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRF Spectroscopy

ตารางที่ 4.1 แสดงองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมในอัตราส่วนต่างๆที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมด้วยแอมโมเนียมคาร์บอเนต  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  0.2 โมล แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์  $(\text{NH}_4\text{OH})$  0.566 โมล และพีเอชในการตกตะกอนอยู่ในช่วงระหว่าง 8 ถึง 9.5 พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมที่ตกตะกอนได้จากการคำนวณด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy มีค่าแตกต่างจากอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมที่ใช้ในการสังเคราะห์ตอนเริ่มต้น และจากผลการวิเคราะห์จะเห็นว่าปริมาณโมลของแคลเซียมมีปริมาณสูงกว่าปริมาณโมลของซิงก์และอะลูมิเนียม เนื่องจากแคลเซียมไอออนจะตกตะกอนได้ดีที่พีเอชสูงกว่าพีเอชของซิงก์และอะลูมิเนียม [Ngamcharussrivichai และคณะ, 2008]

**ตารางที่ 4.1** องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy

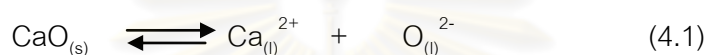
ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Zn:Al		ปริมาณองค์ประกอบ (wt.%)			
	สารละลาย <sup>n</sup>	ตะกอนที่ได้ <sup>a</sup>	CaO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Other
CaZnAl	1:1:2	4:1:1	47.1	18.9	34.1	n.a.
CaZn	1:2:0	2:1:0	50.5	49.5	n.a.	0.1
CaAl	2.3:0:1	9:0:1	82.8	n.a.	17.1	0.1
ZnAl	0:2:1	0:5:1	n.a.	79.4	20.6	0.1

n.a. หมายถึง ไม่มีข้อมูล (no data)

<sup>n</sup>อัตราส่วนโดยโมลของ Ca ต่อ Zn ต่อ Al ในการสังเคราะห์สารละลาย : อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{CO}_3^{2-}$  ต่อ metal ions เท่ากับ 1.333 และอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{CO}_3^{2-}$  ต่อ  $\text{OH}^-$  เท่ากับ 0.353

<sup>a</sup>อัตราส่วนโดยโมลของ Ca ต่อ Zn ต่อ Al ที่ตกตะกอนได้คำนวณด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy

ตารางที่ 4.2 แสดงองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 โดยทำการอิมเพรเกนชันด้วยอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ที่ตกตะกอนได้จากการคำนวณด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy เท่ากับ 0.63 และหลังจากนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500-® ที่ใช้แล้วในทรานส์เอสเทอริฟิเคชันกลับไปฟื้นฟูสภาพโดยกวนด้วยเมทานอลเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบ พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ลดลงเหลือ 0.18 เนื่องจากเกิดการชะละลายของแคลเซียมออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ดังแสดงในสมการที่ (4.1) [Lopez และคณะ, 2009]



**ตารางที่ 4.2** องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมที่เตรียมโดยวิธีการอิมเพรเกนชันด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Zn		ปริมาณองค์ประกอบ (wt.%)			
	สังเคราะห์ <sup>†</sup>	ตกตะกอนที่ได้ <sup>‡</sup>	CaO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Other
Ca/ZnAl-500	0.75	0.63	26.6	61.5	11.9	0.0
Ca/ZnAl-500-®	0.75	0.18	9.6	76.2	14.0	0.1

® คือ การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วในทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมาล้างด้วยเมทานอล โดยกวนเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบ

<sup>†</sup>อัตราส่วนโดยโมลของ Ca ต่อ Zn ที่ใช้ในการอิมเพรเกนชัน

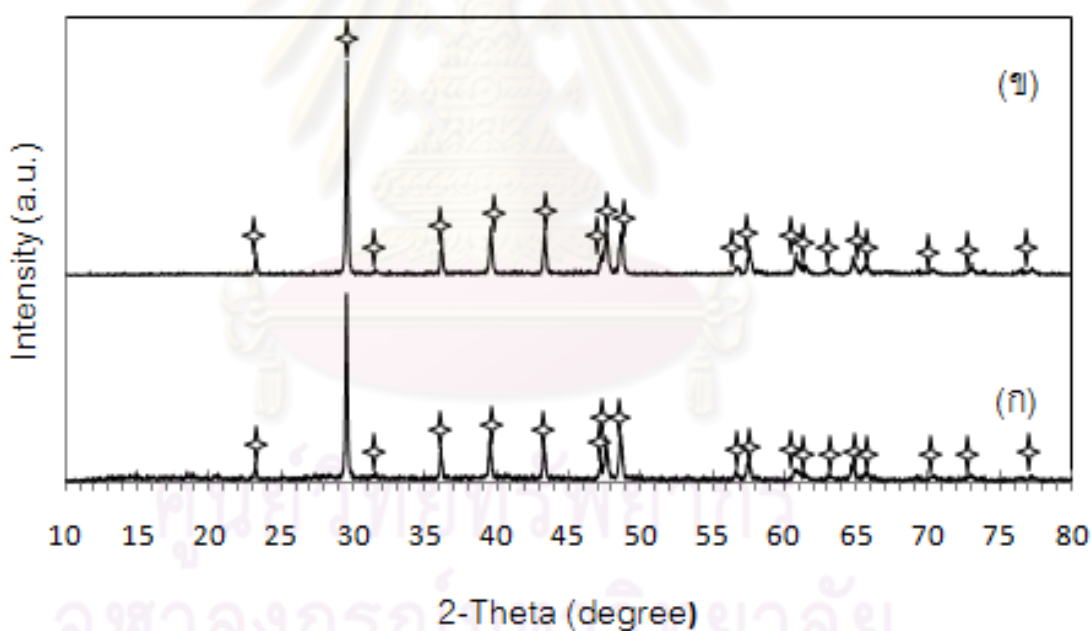
<sup>‡</sup>อัตราส่วนโดยโมลของ Ca ต่อ Zn ที่ตกตะกอนได้คำนวณด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy

#### 4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray Diffraction

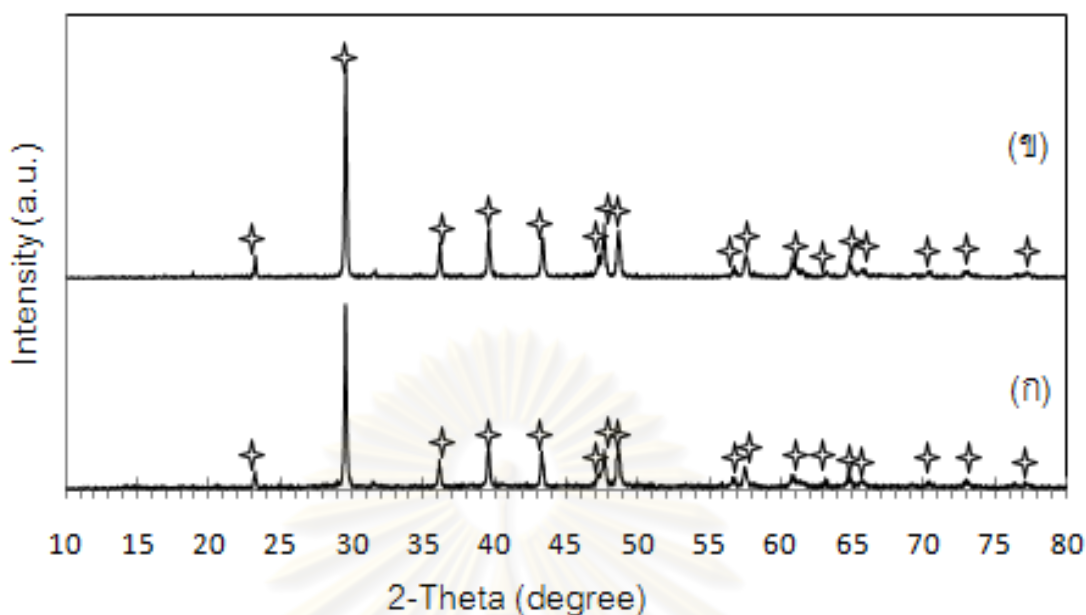
การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนที่หนึ่ง ตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.156 โมล โซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 0.107 โมล อัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ต่อ metal ions เท่ากับ 1.039 อัตราส่วนโดยของ CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ต่อ OH<sup>-</sup> เท่ากับ 0.686 ฟิเชอในการตกตะกอนอยู่ในช่วงระหว่าง 10 ถึง 11.5 โดยทำการบ่มที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ (4.1) – (4.4) ส่วนที่สอง ตกตะกอนด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH<sub>4</sub>OH) 0.566 โมล แอมโมเนียมคาร์บอเนต (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.2 โมล อัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ต่อ metal ions เท่ากับ 1.333 อัตราส่วนโดยของ CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ต่อ OH<sup>-</sup> เท่ากับ 0.353 ฟิเชอใน

การตกตะกอนอยู่ในช่วงระหว่าง 8.5 ถึง 9.5 โดยนำไปป้อนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ (4.5) – (4.8)

รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaAl ที่อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2.3 ต่อ 1 พบเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) เพียงเฟสเดียว ทั้งก่อน (รูปที่ 4.1 ก) และหลังเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 4.1 ข) และเมื่อทำการปรับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่ออะลูมิเนียมเป็น 3 ต่อ 1 ยังคงพบเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนตทั้งก่อน (รูปที่ 4.2 ก) และหลังเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.2 ข) เช่นเดียวกับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2.3 ต่อ 1 และที่ยังพบเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนตหลังจากการเผา เนื่องจากอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ไม่เพียงพอต่อการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนต [Kouzu และคณะ, 2008]



**รูปที่ 4.1** รูปแบบ XRD ของ CaAl กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2.3 ต่อ 1 ที่ตกตะกอนด้วยสารละลายผสมของ NaOH และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ก) ที่สังเคราะห์ และ (ข) หลังเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ : (☆)  $\text{CaCO}_3$ )

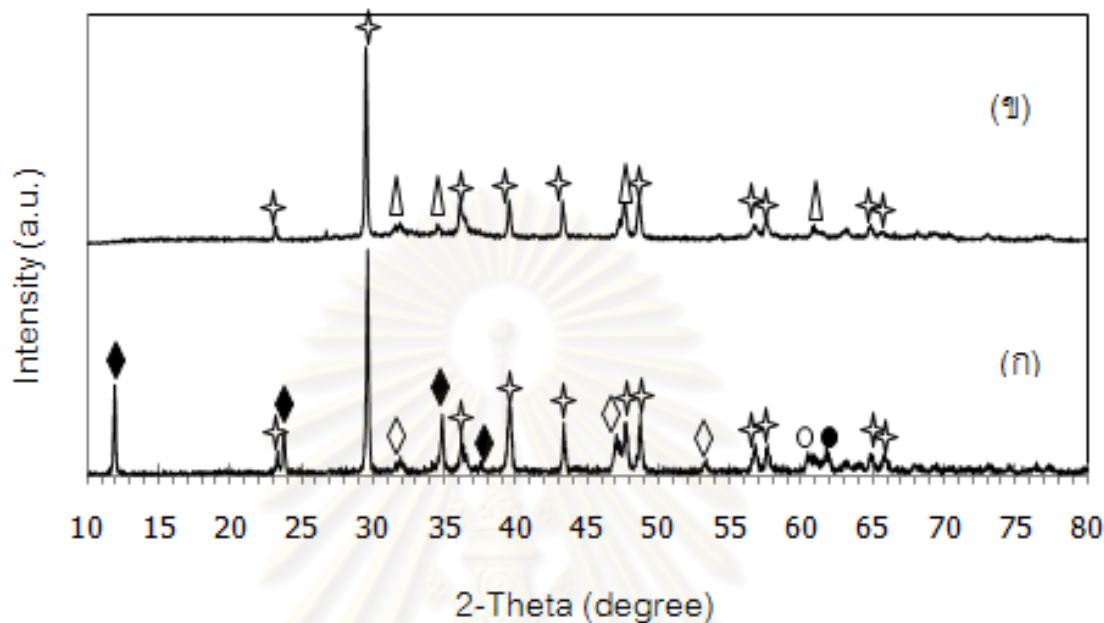


**รูปที่ 4.2** รูปแบบ XRD ของ CaAl กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 3 ต่อ 1 ที่ตกตะกอนด้วยสารละลายผสมของ NaOH และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ก) ที่สังเคราะห์ และ (ข) หลังเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ : (\*)  $\text{CaCO}_3$ )

รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaZnAl ที่อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2 ต่อ 1 ต่อ 1 พบเฟสผสมของแคลเซียมและอะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (CaAl LDH) แคลเซียมคาร์บอเนต ซิงก์ไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Zn}_7(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{10}$ ) ซิงก์คาร์บอเนต ( $\text{ZnCO}_3$ ) โบฮีไมท์ (boehmite,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (รูปที่ 4.3 ก) และหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 4.3 ข) พบเฟสผสมของซิงก์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) และแคลเซียมคาร์บอเนต และเมื่อทำการปรับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเป็น 1 ต่อ 1 ต่อ 2 ปรากฏเฟสที่เหมือนกัน (รูปที่ 4.4 ก และ ข) ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันได้ว่าการปรับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมไม่ส่งผลต่อการตกตะกอน และจากการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคาร์บอเนต ไม่พบโครงสร้างของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เนื่องจากโลหะแต่ละชนิดตกตะกอนได้ในช่วงพีเอชที่ต่างกัน และโลหะแต่ละชนิดยังมีขนาดไม่เท่ากันทำให้การแทนที่ตำแหน่งในชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เกิดขึ้นได้ยาก และนอกจากนี้การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวตกตะกอนยังส่งผลให้ตะกอนที่ได้ เมื่อชะล้างไม่หมดจะทำให้โซเดียมไอออนไปเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยา เวล่านำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาจะทำให้กลายเป็นโซเดียมออกไซด์ (NaO) และเมื่อนำไปใช้เร่ง

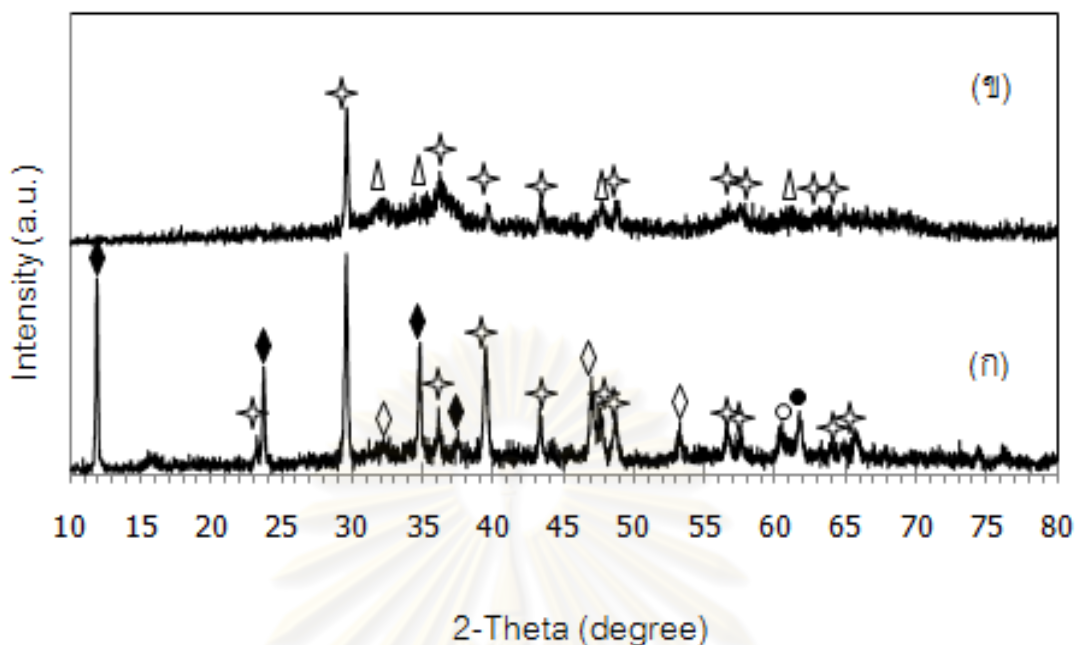


ทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันทำให้เกิดการชะละลายของโซเดียม ดังนั้นจึงเปลี่ยนตัวตกตะกอนเป็นแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และแอมโมเนียมคาร์บอเนตแทน



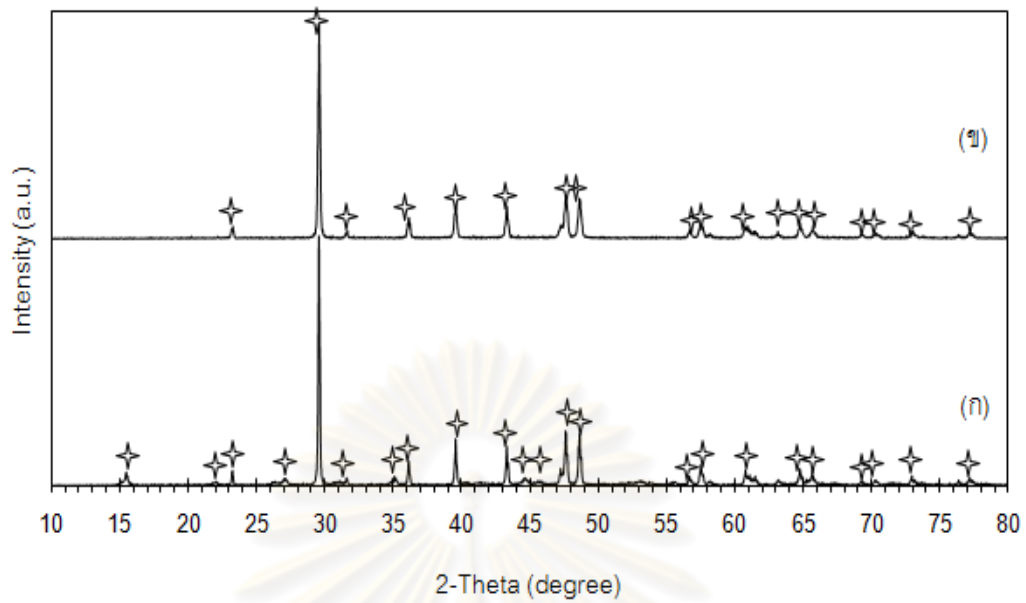
**รูปที่ 4.3** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2 ต่อ 1 ต่อ 1 ที่ตกตะกอนด้วยสารละลายผสมของ NaOH และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ก) ที่สังเคราะห์ และ (ข) เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ : (◆) CaAl LDH, (◇)  $\text{Zn}_7(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{10}$ , (☆)  $\text{CaCO}_3$ , (●)  $\text{ZnCO}_3$ , (○)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  และ (Δ) ZnO)

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

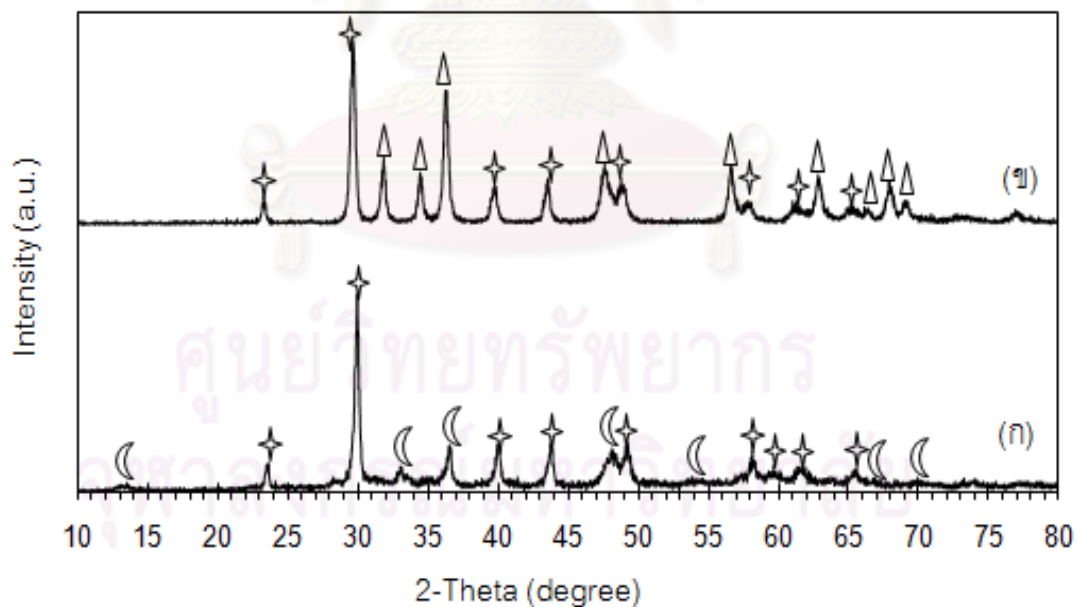


**รูปที่ 4.4** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1 ต่อ 1 ต่อ 2 ที่ตกตะกอนด้วยสารละลายผสมของ NaOH และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ก) ที่สังเคราะห์ และ (ข) เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ : (◆) CaAl LDH, (◇)  $\text{Zn}_7(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{10}$ , (☆)  $\text{CaCO}_3$ , (○)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (●)  $\text{ZnCO}_3$  และ (Δ) ZnO)

รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaAl ที่อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 2.3 ต่อ 1 พบเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนตทั้งก่อน (รูปที่ 4.5 ก) และหลังเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 4.5 ข) และรูปแบบ XRD ของ CaZn ที่อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 1 ต่อ 2 ที่สังเคราะห์ได้ (รูปที่ 4.6 ก) พบเฟสผสมของแคลเซียมคาร์บอเนตและซิงก์ไฮดรอกซีคาร์บอเนต ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) และหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 4.6 ข) พบเฟสผสมของแคลเซียมคาร์บอเนตและซิงก์ออกไซด์ จากการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมกับอะลูมิเนียม และแคลเซียมกับซิงก์พบว่าเฟสส่วนใหญ่ที่สังเคราะห์ได้เป็นเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งสอดคล้องกับผลการตกตะกอนของแคลเซียมที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ดังแสดงไว้ตารางที่ 4.1

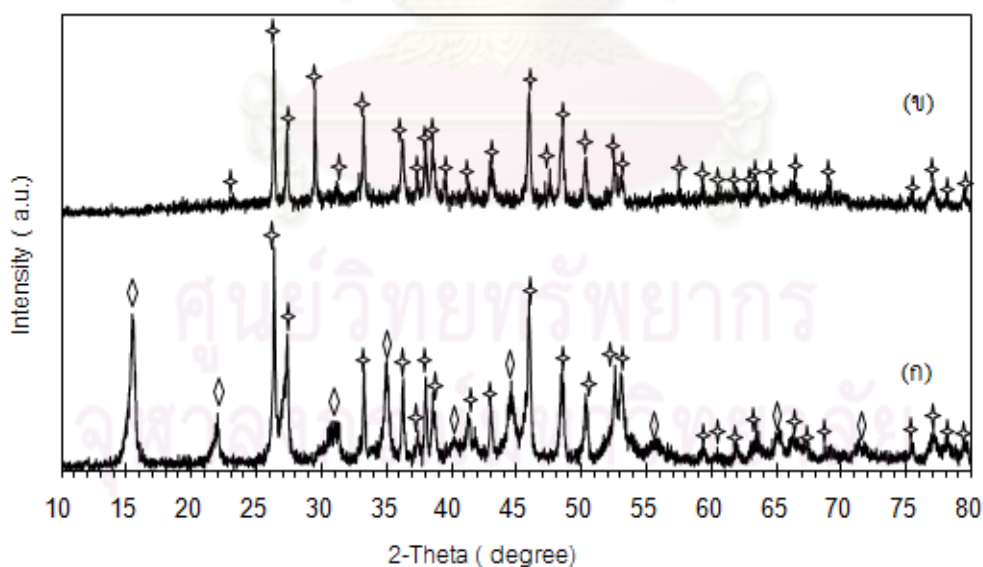


**รูปที่ 4.5** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaAl กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 2.3 ต่อ 1 ที่ตกตะกอนด้วยสารละลายผสมของ  $\text{NH}_4\text{OH}$  และ  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (ก) ที่สังเคราะห์และ (ข) หลังเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ : (\*)  $\text{CaCO}_3$ )



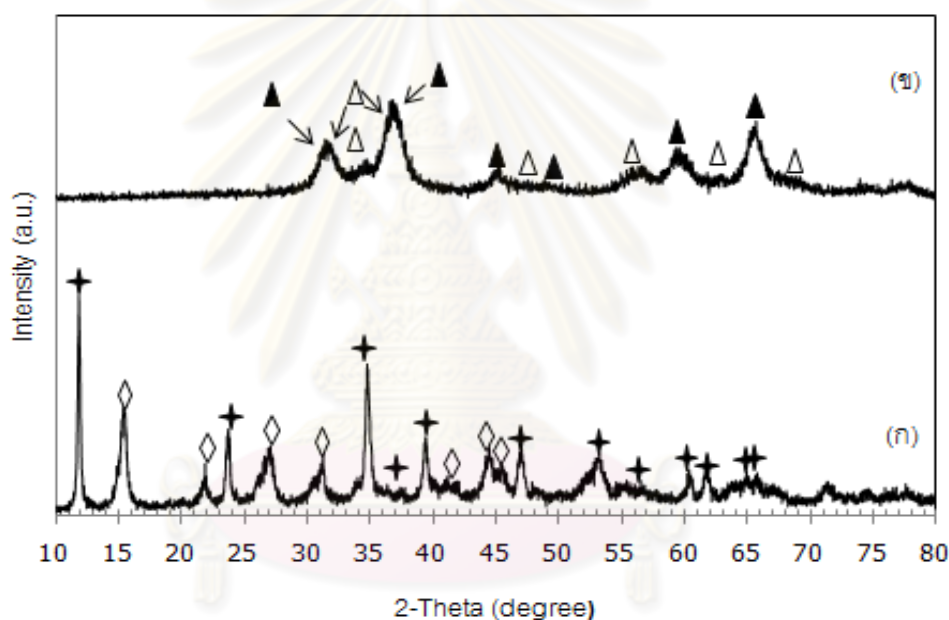
**รูปที่ 4.6** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaZn อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 1 ต่อ 2 ที่ตกตะกอนด้วยสารละลายผสมของ  $\text{NH}_4\text{OH}$  และ  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (ก) ที่สังเคราะห์และ (ข) หลังเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ : (C)  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ , (\*)  $\text{CaCO}_3$  และ (Δ)  $\text{ZnO}$ )

รูปที่ 4.7 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaZnAl ที่อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1 ต่อ 1 ต่อ 2 พบเฟสผสมของแอมโมเนียมดาวสันไซต์ (ammonium dawsonite,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) และแคลเซียมคาร์บอเนต (รูปที่ 4.7 ก) ซึ่งยังไม่ปรากฏเฟสที่สัมพันธ์กับเลเซอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{CO}_3^{2-}$  ต่อ metal ions สูงส่งผลให้แคลเซียมไอออนไปรวมตัวกับคาร์บอเนตไอออนจึงเกิดเป็นสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นส่วนใหญ่ และหลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 4.7 ข) พบว่าเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนตยังคงอยู่ เนื่องจากอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ไม่เพียงพอในการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนต [Kouzu และคณะ, 2008] แต่ในทางตรงกันข้ามเฟสของแอมโมเนียมดาวสันไซต์หายไปอย่างสมบูรณ์ เนื่องจากอุณหภูมิในการสลายตัวของแอมโมเนียมดาวสันไซต์ไปเป็นเฟสอะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และจากผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ไม่ปรากฏเฟสของอะลูมินา เนื่องจากอะลูมินามีความเป็นผลึกต่ำจึงไม่สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ได้ [Li และคณะ, 2000] และนอกจากนี้แอมโมเนียมดาวสันไซต์ยังเป็นตัวกลางที่ดีทำให้เกิดเป็นอะลูมินา เพื่อใช้ในการเตรียมโลหะอะลูมินิตสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [Ali และคณะ, 2005]



**รูปที่ 4.7** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1 ต่อ 1 ต่อ 2 ที่ตกตะกอนด้วยสารละลายผสมของ  $\text{NH}_4\text{OH}$  และ  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (ก) ที่สังเคราะห์ และ (ข) หลังเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ : ( $\diamond$ )  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  และ ( $\star$ )  $\text{CaCO}_3$ )

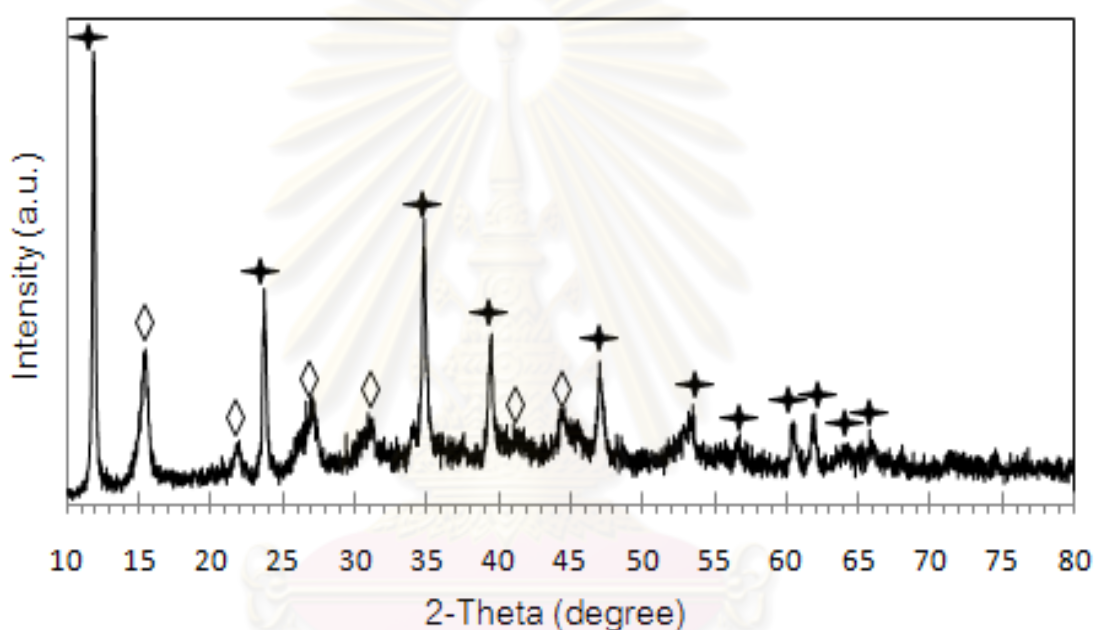
รูปที่ 4.8 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnAl ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2 ต่อ 1 พบเฟสผสมของซิงก์และอะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (ZnAl LDH) และแอมโมเนียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ (รูปที่ 4.8 ก) และหลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 4.8 ข) พบว่าโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เกิดการสลายตัวกลายเป็นเฟสออกไซด์ผสมของซิงก์และอะลูมิเนียม อาทิเช่น ซิงก์ออกไซด์และอะลูมินา พร้อมกับการเกิดโครงสร้างของสไปเนล (spinel structure) เช่น ซิงก์อะลูมิเนียมเนต ( $ZnAl_2O_4$ ) เฟสของสไปเนลเกิดเนื่องจากการรวมตัวกันระหว่างซิงก์ออกไซด์และอะลูมินาระหว่างการสลายตัวของโครงสร้างเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ [Li และคณะ, 2001]



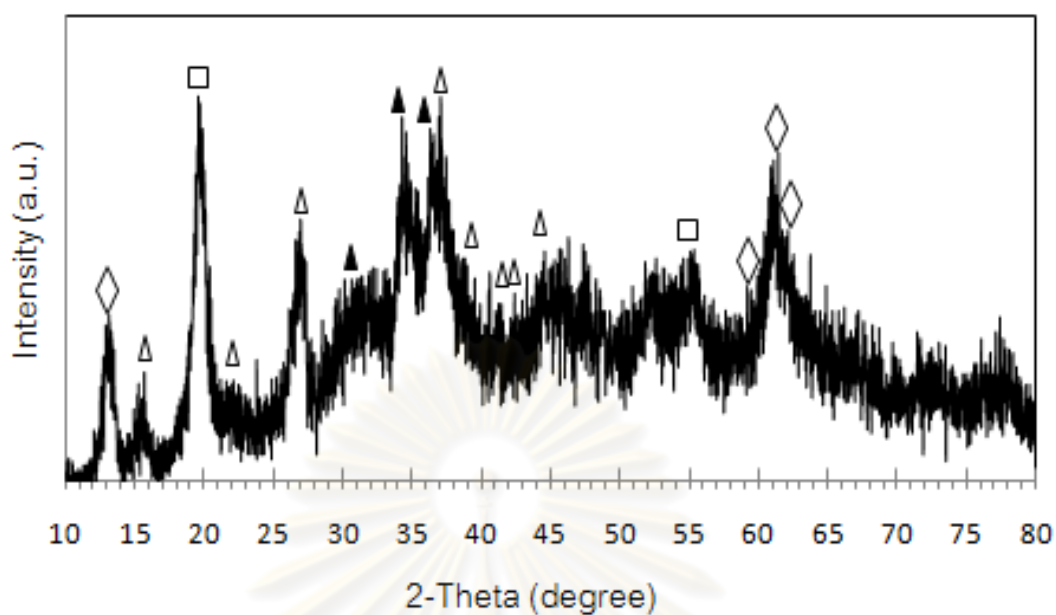
**รูปที่ 4.8** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2 ต่อ 1 ที่ตกตะกอนด้วยสารละลายผสมของ  $NH_4OH$  และ  $(NH_4)_2CO_3$  (ก) ที่สังเคราะห์และ (ข) หลังเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ : (◇)  $NH_4Al(OH)_2CO_3$ , (✦) ZnAl LDH, (▲)  $ZnAl_2O_4$  และ (Δ) ZnO)

หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงก์และอะลูมิเนียมโดยปรับอัตราส่วนโดยโมลของซิงก์และอะลูมิเนียมจาก 2 ต่อ 1 เป็น 1 ต่อ 1 โดยใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนต 0.2 โมล แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 0.566 โมลเท่าเดิม และพีเอชในการตกตะกอนเท่ากับ 8.10 ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบเฟสผสมของซิงก์และอะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์และแอมโมเนียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ และเมื่อทำการปรับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จาก 0.566 โมล เป็น

0.2 โมล แอมโมเนียมคาร์บอเนต 0.2 โมล อัตราส่วนโดยโมลของซิงก์และอะลูมิเนียมเท่าเดิม และพีเอชในการตกตะกอนเท่ากับ 6.49 ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบเฟสผสมของซิงก์ไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต ซิงก์ไฮดรอกไซด์ ( $Zn(OH)_2$ ) และอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ( $Al(OH)_3$ ) จากการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การปรับอัตราส่วนโดยโมลของซิงก์และอะลูมิเนียม ไม่ส่งผลต่อการตกตะกอน แต่การเปลี่ยนปริมาณของตัวตกตะกอน ทำให้โครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากโลหะแต่ละชนิดตกตะกอนได้ดีที่พีเอชต่างกัน [Ngamcharussrivichai และคณะ, 2008] การปรับปริมาณของตัวตกตะกอนทำให้พีเอชในการตกตะกอนเปลี่ยนแปลงจากเดิม



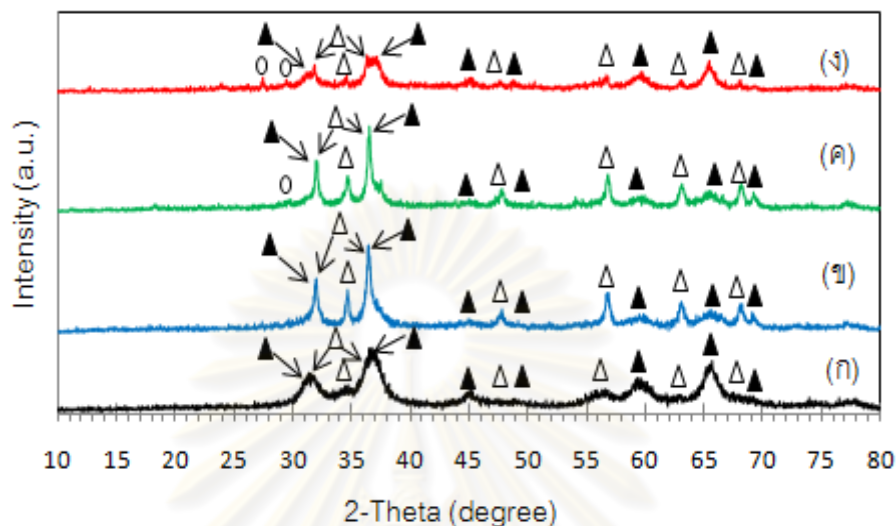
รูปที่ 4.9 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1 ต่อ 1 ที่ตกตะกอนด้วย  $(NH_4)_2CO_3$  0.2 โมล และ  $NH_4OH$  0.566 โมล ( สัญลักษณ์ : (+) ZnAl LDH และ (◇)  $NH_4Al(OH)_2CO_3$ )



รูปที่ 4.10 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2 ต่อ 1 ที่ตกตะกอนด้วย  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  0.2 โมล และ  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.2 โมล (สัญลักษณ์ : (◇)  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ , (Δ)  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , (▲)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  และ (□)  $\text{Al}(\text{OH})_3$ )

รูปที่ 4.11 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงก์กับอะลูมิเนียม ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิงก์กับอะลูมิเนียมเท่ากับ 2 ต่อ 1 หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 4.11 ก) และตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 ที่อิมเพรกเนชันด้วยอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.5 (รูปที่ 4.11 ข) 0.75 (รูปที่ 4.11 ค) และ 1 (รูปที่ 4.11 ง) ตามลำดับ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการอิมเพรกเนชันแคลเซียมในเตรตลงบนตัวรองรับซิงก์และอะลูมิเนียม ที่เผาอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ไม่ปรากฏเฟสของสารประกอบแคลเซียม อาทิเช่น แคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) และยังพบว่าเมื่อปริมาณแคลเซียมเพิ่มขึ้น ลักษณะพีคของซิงก์อะลูมิเนียมที่ 2-Theta เท่ากับ 31.5 และ 37.5 กว้างขึ้น เนื่องจากความเป็นผลึกของซิงก์อะลูมิเนียมถูกทำลายลงหลังจากการอิมเพรกเนชัน ทั้งนี้เนื่องจากรัศมีไอออนของแคลเซียมเท่ากับ 0.99 อังสตรอม มีขนาดใหญ่กว่ารัศมีไอออนของซิงก์เท่ากับ 0.74 อังสตรอม ส่งผลให้ไอออนของแคลเซียมเข้าไปแทนที่ไอออนของซิงก์ในสารประกอบซิงก์อะลูมิเนียม ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 4.11 (ค) และ (ง) โดยปรากฏเฟสใหม่ที่ 2-Theta เท่ากับ 27.8 และ 29.8 เป็นเฟสของแคลเซียมอะลูมิเนียม [Valenzuela และคณะ, 1992]

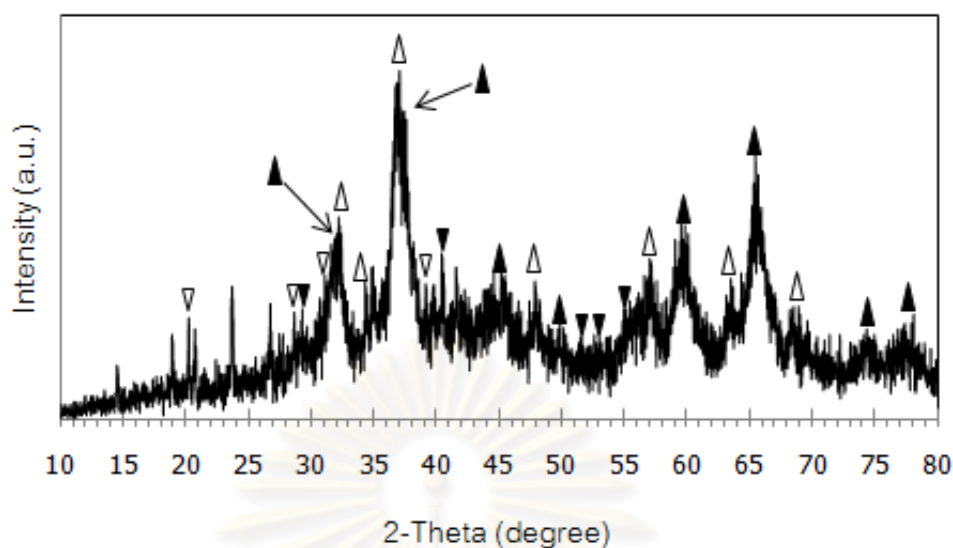
เฟสของแคลเซียมอะลูมิเนียมถูกพบโดยทั่วไปในการใช้งานด้านเซรามิก [Zawrah และคณะ, 2007] และซีเมนต์ [Scrivener และคณะ, 1999]



**รูปที่ 4.11** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2 ต่อ 1 หลังเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ก) Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.5 (ข) 0.75 (ค) และ 1 (ง) ตามลำดับ ( สัญลักษณ์ : (◆) ZnAl LDH, (◊)  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , (▲)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , (Δ) ZnO และ (○)  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  )

รูปที่ 4.12 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 1 หลังจากการอิมเพกเนชันเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบเฟสผสมของซิงก์อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ซิงก์แคต ( $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) และแคลเซียมไนเตรต ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างพบเฟสของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ซิงก์แคต เนื่องจากแคลเซียมไนเตรตที่อิมเพกเนชันลงบนตัวรองรับของซิงก์และอะลูมิเนียม โดยที่แคลเซียมเข้าไปยึดเกาะกับโครงสร้างของซิงก์ [Miguel และคณะ, 2009] และเฟสของแคลเซียมไนเตรตที่เกิดขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสไม่เพียงพอต่อการสลายตัวของแคลเซียมไนเตรตไปเป็นรูปแบบออกไซด์ [Kouzu และคณะ, 2008]

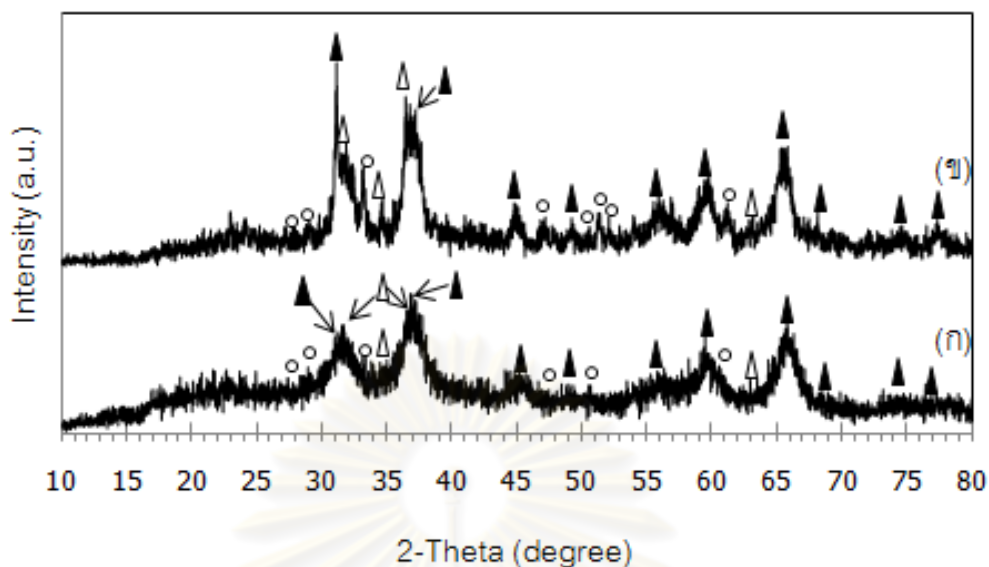




**รูปที่ 4.12** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 1 หลังจากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ : (▲)  $ZnAl_2O_4$ , (Δ) ZnO, (▼)  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$  และ (▽)  $Ca(NO_3)_2$ )

รูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 หลังจากการอิมเพกเนชันทำการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.13 ก พบเฟสผสมของแคลเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ซิงก์ออกไซด์ และหลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.13 ข พบว่าพีคของซิงก์อะลูมิเนียมสูงชันหลังจากการเผาที่อุณหภูมิสูงชัน เนื่องจากปฏิกิริยาการรวมตัวกันของซิงก์ออกไซด์กับอะลูมินาเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ ทำให้ซิงก์อะลูมิเนียมมีความเป็นผลึกมากขึ้น [Alison และคณะ, 2009] ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของซิงก์ออกไซด์ที่ลดลง

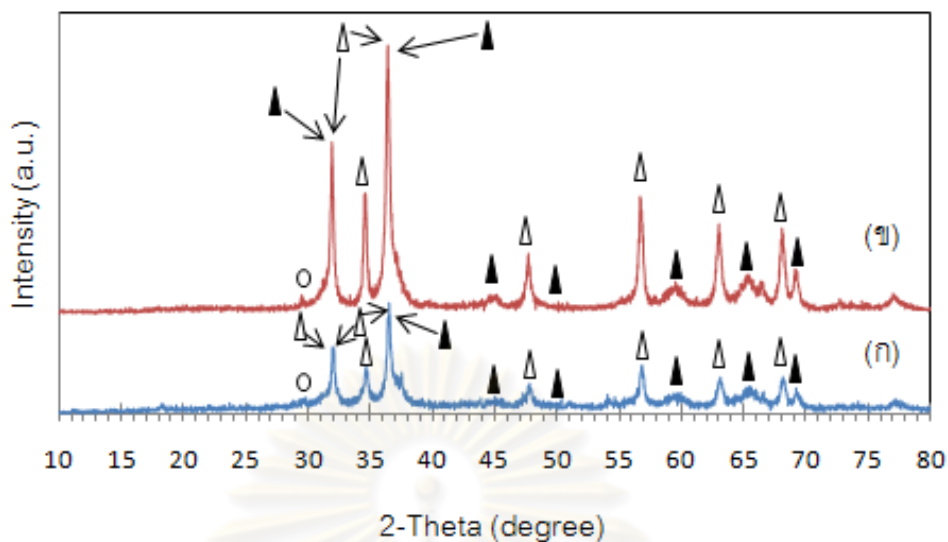
ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



**รูปที่ 4.13** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 หลังจากนั้นเผาที่อุณหภูมิต่างๆกัน (ก) 700 และ (ข) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ (สัญลักษณ์ : (▲)  $ZnAl_2O_4$ , (Δ)  $ZnO$ , และ (○)  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ )

รูปที่ 4.14 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 หลังจากการอิมเพกนชันทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.14 ก พบเฟสผสมของแคลเซียมอะลูมินेट ซิงก์ออกไซด์ และซิงก์อะลูมินेट และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 หลังจากใช้เร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันไปฟื้นฟูสภาพด้วยการล้างด้วยเมทานอล ดังแสดงในรูปที่ 4.14 ข พบเฟสผสมของแคลเซียมอะลูมินेट ซิงก์ออกไซด์ และซิงก์อะลูมินेटเช่นเดียวกัน จากการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 ก่อนและหลังใช้เร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



**รูปที่ 4.14** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 (ก) และนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 ไปฟื้นฟูสภาพด้วยเมทานอล (ข) (สัญลักษณ์ : (▲)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , (Δ)  $\text{ZnO}$ , และ (○)  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )

#### 4.1.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM

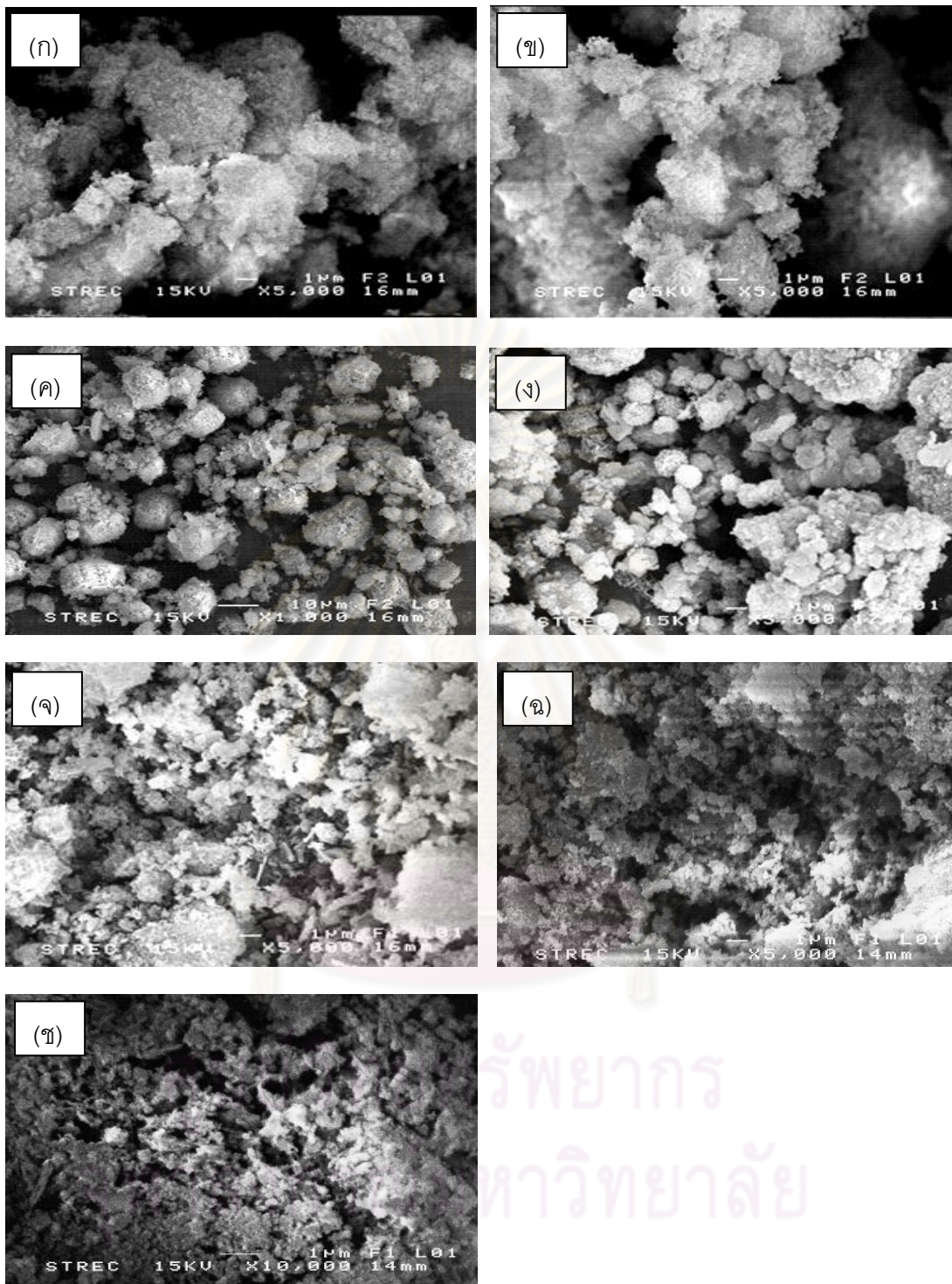
การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมด้วยตัวตกตะกอน  $\text{NH}_4\text{OH}$  และ  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  และวิธีการอิมเพรอกเนชันที่อัตราส่วนต่างๆ

รูปที่ 4.15 แสดงภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมพบว่า CaZnAl ที่อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1 ต่อ 1 ต่อ 2 ทั้งก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีลักษณะสัณฐานวิทยาที่เหมือนกัน ประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กรวมตัวกัน ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงระหว่าง 3 ถึง 19 ไมโครเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ก และ ข ตามลำดับ เช่นเดียวกับกับออกไซด์ผสมของแคลเซียมกับอะลูมิเนียม ทั้งก่อนและหลังเผามีลักษณะสัณฐานวิทยาที่เหมือนกัน โดยออกไซด์ผสมของแคลเซียมและอะลูมิเนียมที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงระหว่าง 2 ถึง 19 ไมโครเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ค ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.5 และ 4.7 ตามลำดับ รูปที่ 4.15 ง แสดงภาพถ่าย SEM ของออกไซด์ผสมของ CaZn ที่อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 1 ต่อ 2 พบอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กรวมกลุ่มกัน ซึ่งขนาดอนุภาคกระจายตัวอยู่ในช่วงระหว่าง 3

ถึง 8.6 ไมโครเมตร จากภาพถ่าย SEM พบว่าอนุภาคขนาดเล็กเหล่านี้เป็นองค์ประกอบหนึ่งของแคลเซียมคาร์บอเนต โดยอนุภาคขนาดเล็กช่วงระหว่าง 2 ถึง 10 ไมโครเมตร 28 ส่วนรวมตัวกันจะกลายเป็นผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนต [Nehrke และคณะ, 2006] รูปที่ 4.15 จ แสดงภาพถ่าย SEM ของออกไซด์ผสมของ ZnAl ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิงก์และอะลูมิเนียมเท่ากับ 2 ต่อ 1 ประกอบด้วยลักษณะสัณฐานวิทยา 2 ชนิด ประกอบด้วยผลึกที่มีรูปร่างไม่แน่นอนเกิดการรวมตัวกันเป็นแผ่นขนาดใหญ่ คาดว่าจะเป็นเฟสของดาวนิตซ์ไนท์ และอนุภาคเป็นแผ่นบางสัมพันธ์กับเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ขนาดอนุภาคของออกไซด์ผสมของซิงก์และอะลูมิเนียมที่สังเคราะห์ได้ อยู่ในช่วงระหว่าง 0.4 ถึง 5.8 ไมโครเมตร และหลังจากนั้นนำออกไซด์ผสมของซิงก์และอะลูมิเนียมไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ฉ พบว่าขนาดอนุภาคลดลงอยู่ในช่วงระหว่าง 0.3 ถึง 3.6 ไมโครเมตร เนื่องจากโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เกิดการสลายตัว ทำให้แอนไอออนที่อยู่ระหว่างชั้นหลุดออก รูปที่ 4.15 ช แสดงภาพถ่าย SEM ของออกไซด์ผสมของซิงก์ และอะลูมิเนียมเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเกิดการหลอมเข้าด้วยกันของอนุภาคขนาดเล็ก

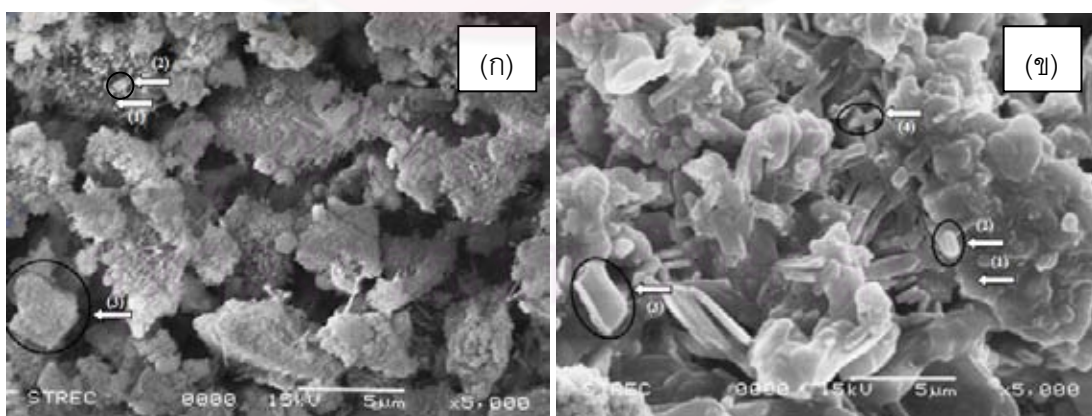


คุรุขेत्रยวิทย์ทรรพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



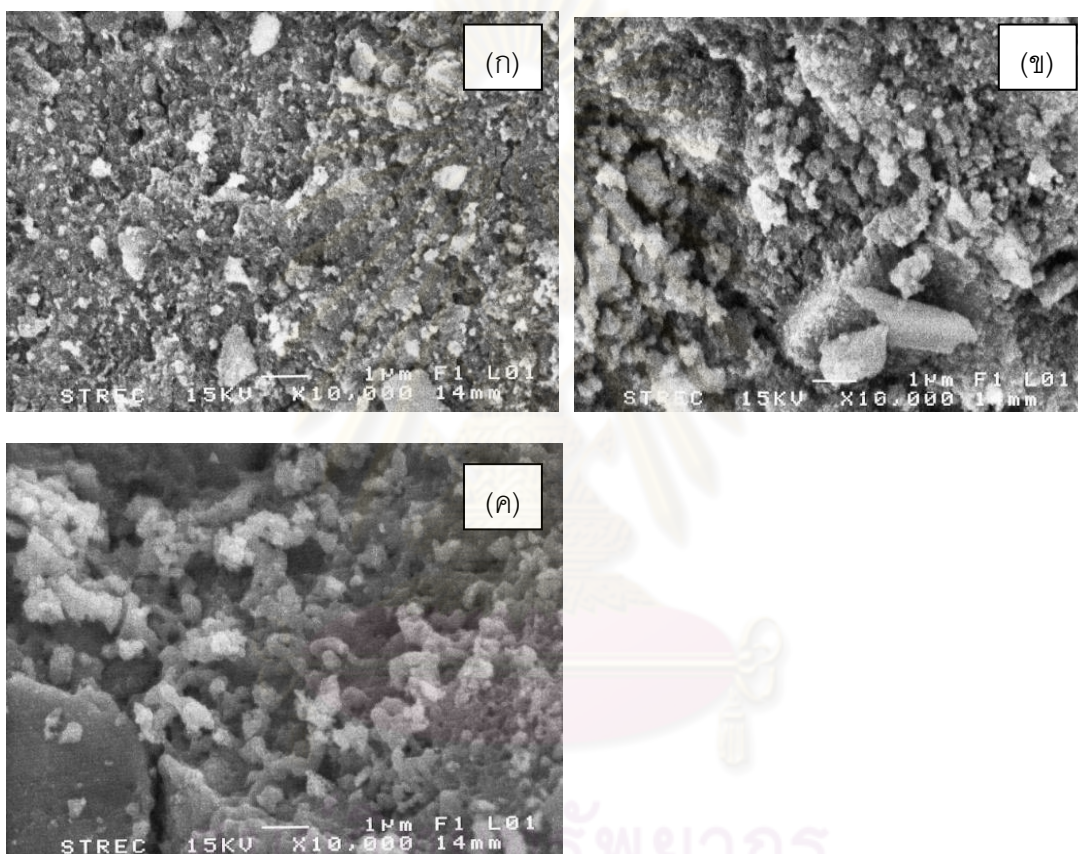
**รูปที่ 4.15** รูปภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงค์ และอะลูมิเนียมที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (ก) CaZnAl ที่สังเคราะห์ (ข) CaZnAl เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ค) CaAl ที่สังเคราะห์ (ง) CaZn ที่สังเคราะห์ (จ) ZnAl ที่สังเคราะห์ (ฉ) ZnAl เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ (ช) ZnAl เผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.16 ก แสดงภาพถ่าย SEM ของ Ca/ZnAl-500 ที่อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 โดยเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ประกอบด้วยอนุภาคหลายรูปแบบ โดยหมายเลข (1) มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 6.7 ไมโครเมตร พบว่าผลึกมีรูปร่างไม่แน่นอนเกาะรวมกันเป็นกลุ่ม คาดว่าจะเป็นอนุภาคของซิงก์อะลูมิเนตที่เกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์ [Valenzuela และคณะ, 1992] หมายเลข (2) มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 0.8 ไมโครเมตร จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กเป็นของซิงก์ออกไซด์ [Ngamcharussrivichai และคณะ, 2008] หมายเลข (3) มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 4 ไมโครเมตร มีลักษณะเป็นแผ่นที่มีรูปร่างไม่แน่นอน จากงานวิจัยที่พบว่าอนุภาคของแคลเซียมอะลูมิเนต [Jose และคณะ, 2010] ซึ่งเฟสต่างๆที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD และที่อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เพิ่มเป็น 1 ดังแสดงในรูปที่ 4.16 ข ประกอบด้วยอนุภาคหลายลักษณะ หมายเลข (1) มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 8 ไมโครเมตร โดยอนุภาคขนาดเล็กรวมตัวกันเป็นแผ่นขนาดใหญ่ คาดว่าเป็นอนุภาคของซิงก์อะลูมิเนต [Valenzuela และคณะ, 1992] ซึ่งมีขนาดอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กเท่ากับ 0.9 ไมโครเมตรเกาะอยู่ด้านบนผิว คาดว่าอนุภาคทรงกลมที่เกาะเป็นอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ ดังแสดงในหมายเลข (2) [Ngamcharussrivichai และคณะ, 2008] และหมายเลข (3) และ (4) มีลักษณะสัณฐานวิทยาที่เหมือนกันเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมผืนผ้าเรียงมีขนาดอนุภาคในช่วงระหว่าง 1.8 ถึง 2 ไมโครเมตร คาดว่าจะเป็นอนุภาคของแคลเซียมอะลูมิเนต [Jose และคณะ, 2010] โดยจะพบอนุภาคสี่เหลี่ยมมากขึ้นเนื่องจากปริมาณการอิมเพกเนชันแคลเซียมลงบนตัวรองรับเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.16 รูปภาพ SEM ของ Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 (ก) และ 1 (ข) หลังจากการอิมเพกเนชันเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.17 แสดงภาพถ่าย SEM ของ Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 หลังจากการอิมเพรอกเนชันทำการเผาที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.17 ก ข และ ค ตามลำดับ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ลักษณะของอนุภาคจะเกิดการรวมกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้เกิดความเป็นผลึกมากขึ้น ซึ่งผลสอดคล้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.13

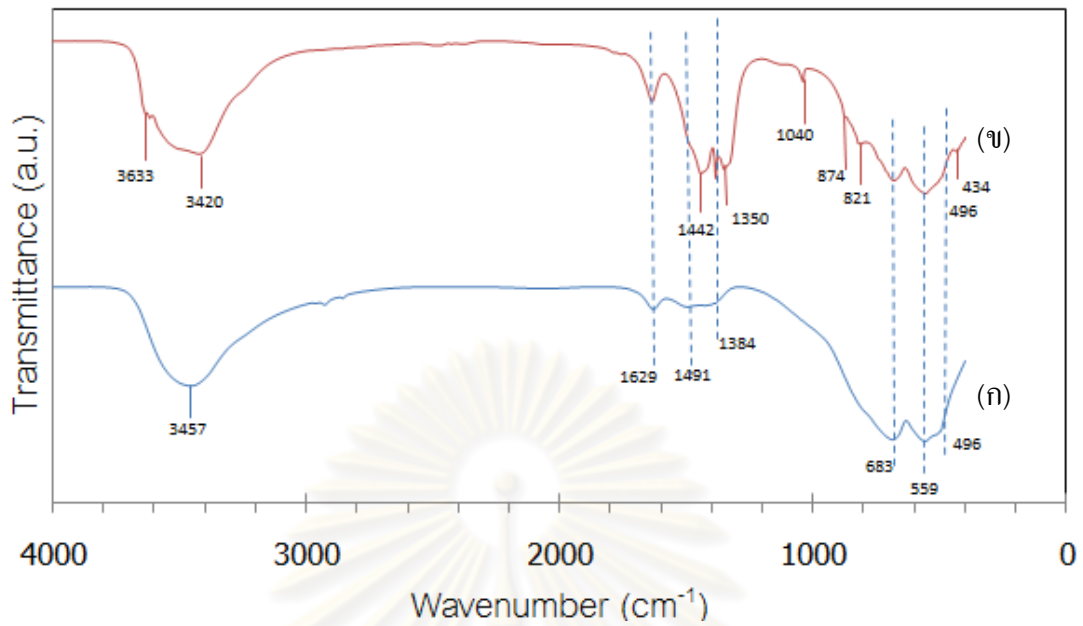


รูปที่ 4.17 รูปภาพ SEM ของ Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 หลังจากการอิมเพรอกเนชันทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆกัน (ก) 700 (ข) 800 และ (ค) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ตัวรองรับ ZnAl ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

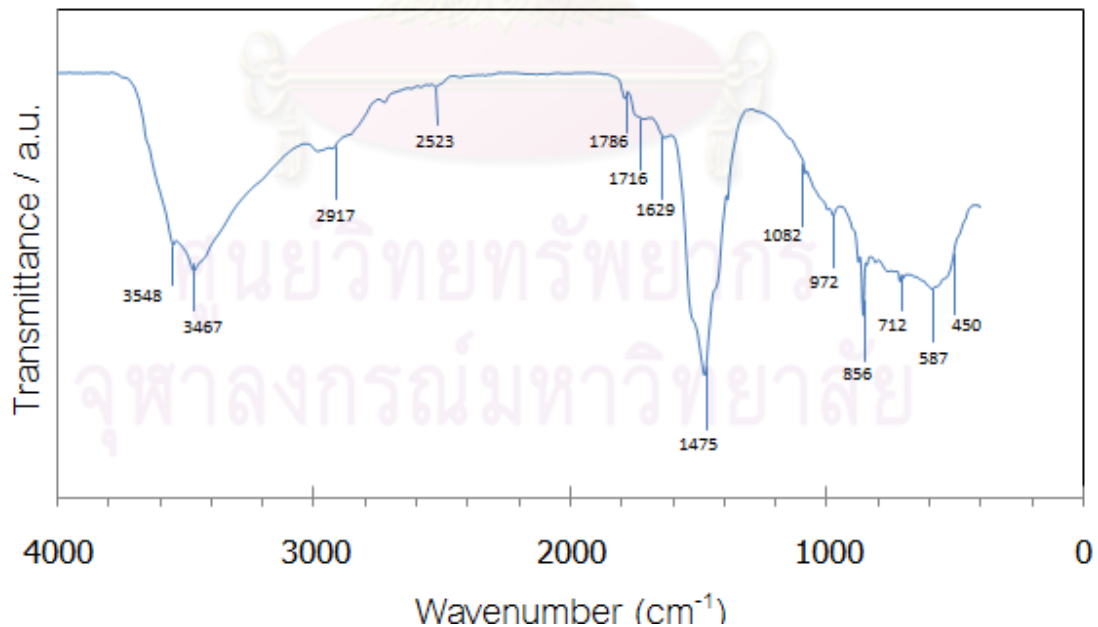
#### 4.1.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR

รูปที่ 4.18 แสดง FT-IR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnAl ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2 ต่อ 1 โดยเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.18 ก และตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 1 ดังแสดงในรูปที่ 4.18 ข พร้อมสรุปหมู่ฟังก์ชันที่พบไว้ในตารางที่ 4.3 จากสเปกตรัมของ ZnAl พบจำนวนคลื่น 3457 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของพันธะ O-H stretching อิสระของโมเลกุลน้ำที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาของซิงก์ออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับจำนวนคลื่นที่ 1629 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของพันธะ O-H bending ของโมเลกุลน้ำ จำนวนคลื่น 1491 และ 1384 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของไอออน NO<sub>3</sub><sup>-</sup> เนื่องจากอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ยังมีไนเตรตไอออนที่สลายตัวไม่หมดหลงเหลืออยู่ จำนวนคลื่น 683 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของ Al-O stretching ของ AlO<sub>4</sub> tetrahedral จำนวนคลื่น 559 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของ Al-O stretching ของ AlO<sub>6</sub> octahedral และจำนวนคลื่น 496 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของ Al-O bending ของ AlO<sub>6</sub> octahedral และหลังจากการอิมเพกเนชันแคลเซียมไนเตรดลงบนตัวรองรับของซิงก์และอะลูมิเนียม พบจำนวนคลื่น 3633 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของพันธะ O-H stretching อิสระซึ่งอยู่ในโครงสร้างของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ เกิดเนื่องจากแคลเซียมออกไซด์สัมผัสกับความชื้นในอากาศ จำนวนคลื่น 3420 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของพันธะ O-H stretching อิสระของโมเลกุลน้ำที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาของซิงก์ออกไซด์ เกิดการเลื่อนจากเดิมเนื่องจากการอิมเพกเนชันแคลเซียมลงไป ส่งผลต่อการสั่นของพันธะ O-H stretching อิสระ จำนวนคลื่น 1442 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของไอออน CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ของแคลเซียมคาร์บอเนต จำนวนคลื่น 1350 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของไอออน NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ของแคลเซียมไนเตรดที่ทำการอิมเพกเนชันสลายตัวไม่หมด จำนวนคลื่น 1040 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของไอออน CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ของซิงก์คาร์บอเนต (Zn(CO<sub>3</sub>)) เกิดเนื่องจากซิงก์ออกไซด์ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ จำนวนคลื่น 874 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของไอออน CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ของแคลเซียมคาร์บอเนต จำนวนคลื่น 821 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของ Al-O ของ AlO<sub>4</sub> tetrahedral ที่อยู่ในโครงสร้างของแคลเซียมอะลูมิเนต และจำนวนคลื่น 434 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของ Al-O bending ของ AlO<sub>4</sub> tetrahedral ที่อยู่ในโครงสร้างของซิงก์ออกไซด์





รูปที่ 4.18 FT-IR สเปกตรัมของ ZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อแคลเซียมเท่ากับ 2 ต่อ 1 โดยเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ก) และ Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 1 เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ข)



รูปที่ 4.19 FT-IR สเปกตรัมของ CaZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1 ต่อ 1 ต่อ 2 โดยเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

**ตารางที่ 4.3** หมู่ฟังก์ชันที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา ZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 2 ต่อ 1 โดยเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และ Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 1 หลังจากการอิมเพรกเนชันเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

จำนวนคลื่น (เซนติเมตร <sup>-1</sup> )	หมู่ฟังก์ชัน
3633	free O-H ของ Ca(OH) <sub>2</sub>
3457, 3420	O-H stretching ของ H <sub>2</sub> O
1629	H-O-H bending ของ H <sub>2</sub> O
1491, 1384, 1350	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ion
1442, 874	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ion
1040	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ion ของ ZnCO <sub>3</sub>
821	Al-O ของ AlO <sub>4</sub> ใน Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>
683	Al-O stretching ของ AlO <sub>4</sub>
559	Al-O stretching ของ AlO <sub>6</sub>
496	Al-O bending ของ AlO <sub>6</sub>
434	Al-O bending ของ AlO <sub>4</sub>

รูปที่ 4.19 แสดง FT-IR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของ CaZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1 ต่อ 1 ต่อ 2 พร้อมสรุปหมู่ฟังก์ชันที่พบไว้ในตารางที่ 4.4 พบจำนวนคลื่น 3548 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของพันธะ O-H stretching อิศระของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ จำนวนคลื่น 3467 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของพันธะ O-H stretching อิศระของโมเลกุลของน้ำที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จำนวนคลื่น 2917 2523 1786 1716 1475 และ 1082 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของไอออน CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ของแคลเซียมคาร์บอเนต จำนวนคลื่น 972 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของ Al-O bending จำนวนคลื่น 856 และ 712 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของไอออน CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ของแคลเซียมคาร์บอเนต จำนวนคลื่น 587 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของ Al-O stretching ของ AlO<sub>6</sub> octahedral และจำนวนคลื่น 450 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของ Al-O bending ของ AlO<sub>4</sub> tetrahedral โดยจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม พบการสั่นของ Al-O stretching และ bending คาดว่าเกิดจากการสั่นของอะลูมินา จึงยืนยันได้ว่าเฟสของแอมโมเนียมดาร์วินโซไนท์ สลายตัวไปเป็นอะลูมินา ถึงแม้การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างของอะลูมินาได้

**ตารางที่ 4.4** หมู่ฟังก์ชันที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา CaZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1 ต่อ 1 ต่อ 2 โดยเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

จำนวนคลื่น (เซนติเมตร <sup>-1</sup> )	หมู่ฟังก์ชัน
3548	free O-H ของ Ca(OH) <sub>2</sub>
3467	O-H stretching ของ H <sub>2</sub> O
2917, 2523, 1786, 1716, 1475, 1082, 856 และ 712	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ion ของ CaCO <sub>3</sub>
1629	H-O-H bending ของ H <sub>2</sub> O
972	Al-O bending
587	Al-O stretching ของ AlO <sub>6</sub>
450	Al-O bending ของ AlO <sub>4</sub>

#### 4.1.5 การวิเคราะห์ปริมาณเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับเชิงเคมีของ CO<sub>2</sub>

จากตารางที่ 4.5 แสดงการวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งเบสรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีการอิมเพกเนชัน พบว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนร่วมของออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์และอะลูมิเนียม กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 4 ต่อ 1 ต่อ 1 มีปริมาณตำแหน่งเบสรวมเท่ากับ 77.9 ไมโครโมลต่อกรัม และออกไซด์ผสมของซิงก์และอะลูมิเนียม กับอัตราส่วนโดยโมลของซิงก์และอะลูมิเนียมเท่ากับ 5 ต่อ 1 มีปริมาณตำแหน่งเบสรวมเท่ากับ 39.0 ไมโครโมลต่อกรัม ส่วนวิธีการอิมเพกเนชัน พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เป็น 0.5, 0.75 และ 1 ส่งผลให้ปริมาณตำแหน่งเบสรวมเพิ่มขึ้นจาก 129.1 เป็น 227.5 และ 288.1 ไมโครโมลต่อกรัม ตามลำดับ เนื่องจากสารประกอบแคลเซียมมีความว่องไวและมีความเป็นเบสสูง

**ตารางที่ 4.5** ปริมาณตำแหน่งเบสรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีการอิมเพกเนชันเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Zn:Al <sup>†</sup>	วิธีการเตรียม	ปริมาณตำแหน่งเบสรวม <sup>‡</sup> ( $\mu\text{mol/g}$ )
CaZnAl	4:1:1	ตกตะกอนร่วม	77.9
ZnAl	0:5:1	ตกตะกอนร่วม	39.0
Ca/ZnAl-500	2.5:5:1	อิมเพกเนชัน	129.1
Ca/ZnAl-500	3.75:5:1	อิมเพกเนชัน	227.5
Ca/ZnAl-500	5:5:1	อิมเพกเนชัน	288.1

<sup>†</sup>อัตราส่วนโดยโมลของ Ca ต่อ Zn ต่อ Al ที่คำนวณด้วยเทคนิค XRF

<sup>‡</sup>ปริมาณตำแหน่งเบสรวมคำนวณโดยใช้ Chemisorption analysis: ตัวเร่งปฏิกิริยาถูก pretreat ภายใต้การ flow ของแก๊สอาร์กอน 50 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 120 องศาเซลเซียสและทำการ flow แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 10 มิลลิลิตรต่อนาทีเป็นช่วงจนกระทั่งตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จนอิ่มตัว

#### 4.1.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค $\text{N}_2$ adsorption desorption measurement

ตารางที่ 4.6 แสดงพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์และอะลูมิเนียมที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีการอิมเพกเนชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของ ZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2 ต่อ 1 หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน 16.46 นาโนเมตร ปริมาตรรูพรุน 0.646 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิวจำเพาะ 156.96 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อทำการอิมเพกเนชันด้วยแคลเซียมไนเตรตพบว่า เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และพื้นที่ผิวลดลงเป็น 11.90 นาโนเมตร 0.357 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 119.89 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ และออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมกับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1 ต่อ 1 ต่อ 2 มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน 29.15 นาโนเมตร ปริมาตรรูพรุน 0.018 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิวจำเพาะ 2.49 ตารางเมตรต่อกรัม จากตารางที่ 4.6 สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย เนื่องจากมีขนาดอนุภาคใหญ่ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาที่แสดงในรูปที่ 4.15 ข และตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของซิงก์

และอะลูมิเนียมมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง เนื่องจากมีขนาดอนุภาคเล็ก ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์  
 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 4.15

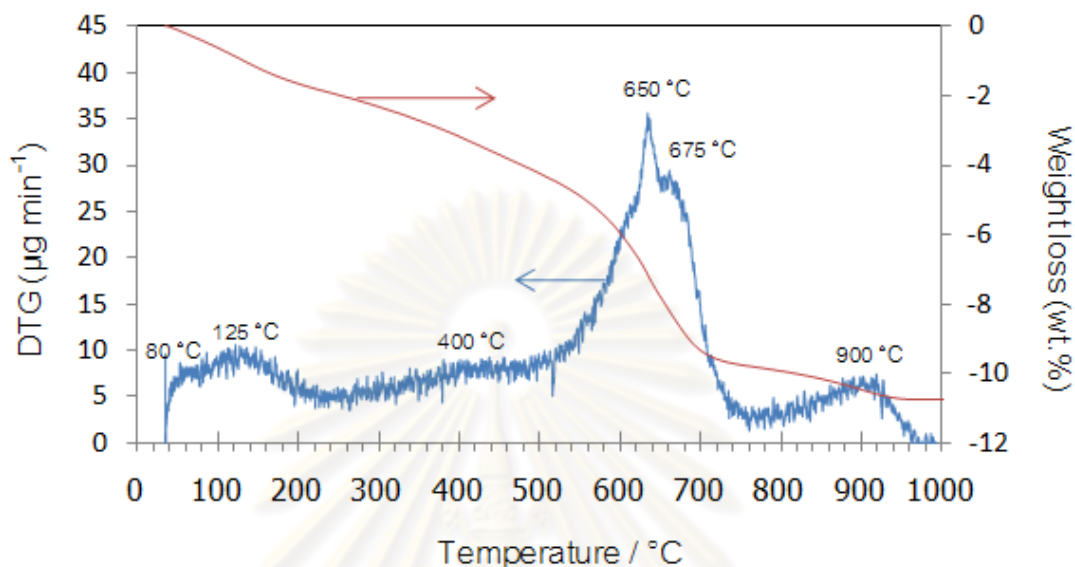
**ตารางที่ 4.6** BET surface area, total pore volume and average pore diameter ของตัวเร่ง  
 ปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์และอะลูมิเนียม

Catalysts	วิธีการเตรียม	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore diameter (nm)
ZnAl	ตกตะกอนร่วม	156.96	0.646	16.46
Ca/ZnAl-500	อิมเพรกเนชัน	119.89	0.357	11.90
CaZnAl	ตกตะกอนร่วม	2.49	0.018	29.15

**4.1.7 การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนโดยเทคนิค Thermogravimetric /  
 differential analysis (TG/DTA)**

รูปที่ 4.20 แสดงโปรไฟล์ Weight loss และ DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-  
 500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 1 หลังจากการใช้ในการเร่งทรานส์เอสเทอ  
 ริฟิเคชันนำกลับมาฟื้นฟูสภาพโดยการกวนด้วยเมทานอลเป็นเวลา 15 นาที แล้วนำไปปั่นเหวี่ยง  
 เพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจาก  
 นั้นจึงนำไปทดสอบ พบว่าอุณหภูมิช่วงระหว่าง 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวที่  
 อุณหภูมิสูงสุด 80 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของโมเลกุลน้ำที่เกาะบนพื้นผิวของตัวเร่ง  
 ปฏิกิริยา อุณหภูมิช่วงระหว่าง 100 ถึง 180 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงสุด 125  
 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของเมทานอลที่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิช่วงระหว่าง  
 380 ถึง 440 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงสุด 400 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัว  
 ของโมเลกุลน้ำของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิช่วงระหว่าง 590 ถึง 720 องศาเซลเซียส มีการ  
 สลายตัวที่อุณหภูมิสูงสุด 650 และ 675 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของคาร์บอนेटของ  
 แคลเซียมคาร์บอนेट และอุณหภูมิช่วงระหว่าง 840 ถึง 960 องศาเซลเซียส มีการดูดความร้อนที่  
 อุณหภูมิสูงสุด 900 องศาเซลเซียส เป็นการเกิดเฟสสไปเนลของซิงก์อะลูมินेट จากโปรไฟล์  
 Weight loss/DTG ไม่พบการสลายตัวของสารออร์แกนิก อาทิ กลีเซอรอล เมทิลเอสเทอร์ และ  
 โมโน-/ได-กลีเซอไรด์ ในช่วงอุณหภูมิการสลายตัวเท่ากับ 204 316 และ 389 องศาเซลเซียส  
 ตามลำดับ [Ngamcharussrivichai และคณะ, 2008] เนื่องจากแคลเซียมได้หลุดระหว่างการเร่ง

ทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ซึ่งผลสอดคล้องกับการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค XRF ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.20 โปรไฟล์ Weight loss และ DTG ของ Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 1 หลังจากฟื้นฟูสภาพด้วยเมทานอล

## 4.2 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล

### 4.2.1 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.7 แสดงผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของ CaZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1 ต่อ 1 ต่อ 2 ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 0 และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 1 ที่เตรียมโดยวิธีการอิมเพกเนชัน ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึง 98.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากผลการวิเคราะห์จึงสรุปได้ว่าวิธีการเตรียมเร่งปฏิกิริยา ส่งผลต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างของออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมพบเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนตหลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ซึ่งเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นเฟสที่ไม่ว่องไวต่อการเร่งทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

**ตารางที่ 4.7** ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Zn:Al	วิธีการเตรียม	อัตราส่วนโดยโมลของ	ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ <sup>1</sup> (wt.%)
			Ca (Ca+Zn+Al)	
CaZnAl	4:1:1	ตกตะกอนร่วม	0.67	0
Ca/ZnAl-500	5:5:1	อิมเพรกเนชัน	0.45	98.7

<sup>1</sup>ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ; 60 องศาเซลเซียส, เวลา; 3 ชั่วโมง, อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน; 30 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน (น้ำมันปาล์ม)

#### 4.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ca/Zn ในตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.8 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ที่อัตราส่วนต่างๆที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีการอิมเพรกเนชัน หลังจากนำไปเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม มีอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์สูงที่สุด แต่ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์เป็น 0 และตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียมที่เตรียมโดยวิธีการอิมเพรกเนชัน กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.5 ให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 21.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เป็น 1 ทำให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 98.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากตารางจึงสรุปได้ว่าอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ มีผลต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมแบบวิธีอิมเพรกเนชัน เนื่องจากเมื่อปริมาณของแคลเซียมเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น ทำให้เร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ดีขึ้น

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**ตารางที่ 4.8** ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ca/Zn ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดย โมลของ Ca:Zn:Al	วิธีการเตรียม	อัตราส่วนโดยโมลของ	ผลได้ของ เมทิลเอสเทอร์ <sup>1</sup> (wt.%)
			Ca (Ca+Zn+Al)	
CaZnAl	4:1:1	อิมเพรกเนชัน	0.67	0
Ca/ZnAl-500	2.5:5:1	ตกตะกอนร่วม	0.29	21.5
	3.75:5:1	ตกตะกอนร่วม	0.38	81.9
	5:5:1	ตกตะกอนร่วม	0.45	98.7

<sup>1</sup>ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ; 60 องศาเซลเซียส, เวลา; 3 ชั่วโมง, อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน; 30 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน (น้ำมันปาล์ม)

#### 4.2.3 ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.9 แสดงผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl เตรียมโดยวิธีการอิมเพรกเนชันกับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 และ 1 ตามลำดับ ต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 โดยเผาตัวรองรับของซิงก์และอะลูมิเนียมที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงกับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 หลังจากการอิมเพรกเนชันแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์ 83.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และหลังจากการอิมเพรกเนชันเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์ 80.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นช่วงระหว่าง 700 ถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่าผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เหลือเพียง 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.13 เนื่องจากเฟสที่พบหลังการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นส่วนใหญ่เป็นเฟสของสไปเนล อาทิเช่น ซิงก์อะลูมิเนียม แคลเซียมอะลูมิเนียม ซึ่งเป็นเฟสที่ไม่ก่อให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาและเมื่อทำการเปลี่ยนอุณหภูมิในการเผาตัวรองรับจาก 500 เป็น 800 องศาเซลเซียส พบว่าให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์เป็น 86.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จึงสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิในการเผาตัวรองรับไม่มีผลต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เนื่องจากให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์ในปริมาณใกล้เคียงกัน แต่อุณหภูมิในการเผาหลังจากการอิมเพรกเนชันแล้ว พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ในช่วงระหว่าง 500 ถึง 600 องศาเซลเซียส และเมื่อปรับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เป็น 1 และหลังจากอิมเพรกเนชันทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่าถึงแม้ปริมาณ



ของแคลเซียมจะสูงขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิในการเผาไม่เหมาะสม ตัวเร่งปฏิกิริยาก็ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้

**ตารางที่ 4.9** ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl ต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Zn:Al <sup>†</sup>	อุณหภูมิในการการเผา (องศาเซลเซียส)		ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ <sup>‡</sup> (wt.%)
		ตัวรองรับ <sup>‡</sup>	ตัวเร่งปฏิกิริยา <sup>‡</sup>	
Ca/ZnAl	3.75:5:1	500	500	83.8
		500	600	80.2
		500	700	1.0
		500	800	1.0
		500	900	0.6
Ca/ZnAl	3.75:5:1	800	500	86.4
Ca/ZnAl	5:5:1	500	400	0.0

<sup>†</sup>อัตราส่วนโดยโมลของ Ca ต่อ Zn ต่อ Al คำนวณด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy

<sup>‡</sup>ตัวรองรับ ZnAl ถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม : อัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> / metal ions; 1.333, อัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> / OH<sup>-</sup>; 0.353, อุณหภูมิในการบ่ม; 65 องศาเซลเซียส, เวลาในการบ่ม; 18 ชั่วโมง.

<sup>‡</sup>ตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl ถูกเตรียมโดยวิธีการอิมเพกนชัน โดยหยดสารละลาย Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ลงบนตัวรองรับ ZnAl ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

<sup>‡</sup>ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ; 60 องศาเซลเซียส, เวลา; 3 ชั่วโมง, อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น; 15 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน (น้ำมันไตรโอเลอิน)

#### 4.2.4 ผลของชนิดของไตรกลีเซอไรด์

ตารางที่ 4.10 แสดงผลของชนิดของไตรกลีเซอไรด์ต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 และ 1 ตามลำดับ พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 1 เมื่อนำไปใช้ในการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันไตรโอเลอิน ให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เป็น 99.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยมีการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณของโมโน- และได-กลีเซอไรด์ที่เหลือเป็น 1.0 และ 1.54 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และเมื่อลดอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เป็น 0.75 พบว่าให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เป็น 83.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยมีการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณของโมโน- และได-กลีเซอไรด์ที่

เหลือเป็น 1.65 และ 1.58 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 ไปใช้ในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันไตรกลีเซอไรด์ พบว่าให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เป็น 99.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณของโมโน- และได-กลีเซอไรด์ที่เหลือเป็น 1.3 และ 0.01 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากตารางจึงสามารถสรุปได้ว่าชนิดของไตรกลีเซอไรด์มีผลต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ เนื่องจากไตรโอเลอินเป็นสารที่มีสายโซ่โมเลกุลขนาดใหญ่ ทำให้เกิดปฏิกิริยาช้ากว่าการใช้สารตั้งต้นที่มีสายโซ่โมเลกุลขนาดเล็กเป็นไตรกลีเซอไรด์ และพบว่าไตรกลีเซอไรด์ทั้งสองชนิดมีการเปลี่ยนแปลงอย่างสมบูรณ์ เนื่องจากไม่เหลือไตรกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์

**ตารางที่ 4.10** ผลของชนิดของไตรกลีเซอไรด์ต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดย โมล ของ Ca:Zn:Al	การเปลี่ยนของ ไตรกลีเซอไรด์ (wt.%)	ผลได้ของเมทิล เอสเทอร์ (wt.%)	ปริมาณของกลีเซอไรด์ที่เหลือ (wt.%)		
				โมโน-	ได-	ไตร-
Ca/ZnAl-500	5:5:1	100	99.9 <sup>ก</sup>	1.0	1.54	n.a.
Ca/ZnAl-500	3.75:5:1	100	83.8 <sup>ก</sup>	1.65	1.58	n.a.
Ca/ZnAl-500	3.75:5:1	100	99.9 <sup>ข</sup>	1.3	0.01	n.a.

n.a. means no data (ไม่มีข้อมูล)

<sup>ก</sup>ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ; เวลา 3 ชั่วโมง ; อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 15 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน (น้ำมันไตรโอเลอิน)

<sup>ข</sup>ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ; เวลา 3 ชั่วโมง ; อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 15 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน (น้ำมันไตรกลีเซอไรด์)

#### 4.2.5 ผลของปริมาณของเมทานอล

ตารางที่ 4.11 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 ที่ใช้เร่งปฏิกิริยาในทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 30 ต่อ 1 ให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เป็น 97.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 15 ต่อ 1 ให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เป็น 97.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 10 ต่อ 1 ให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เป็น 84.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6 ต่อ 1 ให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เป็น 63.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มอัตราส่วน

โดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เป็น 1 โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 30 ต่อ 1 ให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ 98.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากตารางจึงสามารถสรุปได้ว่าอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันลดลงทำให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์ลดลง และเมื่อปรับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เพิ่มขึ้นจาก 0.75 เป็น 1 โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 30 ต่อ 1 ไม่ส่งผลต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ ดังนั้นอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่เหมาะสมต่อการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเท่ากับ 15 ต่อ 1

#### ตารางที่ 4.11 ผลของปริมาณของเมทานอลต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลของ	อัตราส่วนโดยโมลของ	ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ <sup>a</sup>
	Ca:Zn:Al	เมทานอลต่อน้ำมัน	(wt.%)
Ca/ZnAl-500	3.75:5:1	30:1	97.8
		15:1	97.6
		10:1	84.9
		6:1	63.1
		5:5:1	30:1

<sup>a</sup>ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ; เวลา 3 ชั่วโมง ; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน (น้ำมันปาล์ม)

#### 4.3 การศึกษาการเสื่อมสภาพและการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.12 แสดงผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ในทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 หลังจากเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแล้วนำกลับมาฟื้นฟูสภาพด้วยเมทานอล และนำกลับมาใช้เร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันกับน้ำมันไตรโอเลอิน พบว่าผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ลดลงจาก 83.8 เป็น 15.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค XRF โดยอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ลดลงจาก 0.63 เป็น 0.18 เนื่องจากเกิดการชะละลายของแคลเซียมระหว่างทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และเมื่อนำไปทดสอบการสลายตัวด้วยความร้อน ดังแสดงในรูปที่ 4.20 ไม่พบโมเลกุลของสารอินทรีย์ อาทิเช่น เมทิลเอสเทอร์ กลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรต์และไดกลีเซอไรต์ในช่วงการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 200 ถึง 300 องศาเซลเซียส เนื่องจากแคลเซียมหลุดออกไประหว่างทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน จึงไม่มีตำแหน่งให้สารอินทรีย์เกาะ

**ตารางที่ 4.12** ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Zn		ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ <sup>ii</sup> (wt.%)
	สังเคราะห์ <sup>i</sup>	ตกตะกอน <sup>ii</sup>	
Ca/ZnAl-500	0.75	0.63	83.8
Ca/ZnAl-500 <sup>®</sup>	0.75	0.18	15.1

<sup>®</sup> คือ การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมาล้างด้วยเมทานอล โดยกวนเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นนำสารละลายนี้ไปใช้ในปฏิกิริยาครั้งต่อไป

<sup>i</sup>อัตราส่วนโดยโมลของ Ca ต่อ Zn ที่ใช้ในการอิมเพกเนชัน

<sup>ii</sup>อัตราส่วนโดยโมลของ Ca ต่อ Zn ที่คำนวณโดยวิธี X-ray fluorescence spectroscopy

<sup>iii</sup>ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ; 60 องศาเซลเซียส, เวลา; 3 ชั่วโมง, อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อ น้ำมัน; 15 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน (น้ำมันไตรโอเลอิน)

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

1. วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ คือ วิธีการอิมเพกเนชัน เนื่องจากวิธีการอิมเพกเนชันเป็นการเพิ่มปริมาณโลหะว่องไวลงบนตัวรองรับ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นเบสมากขึ้น จึงทำให้เร่งปฏิกิริยาได้ดี แต่ข้อเสียคือการยึดเกาะของโลหะว่องไวบนตัวรองรับไม่แข็งแรง เมื่อนำไปใช้ในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์จึงทำให้เกิดการชะละลายของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปริมาณแคลเซียมที่เพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณตำแหน่งเบสรวมเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น แต่ใช้ในกรณีของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการอิมเพกเนชันเท่านั้น เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วมที่มีอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์สูงไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ ทั้งนี้เนื่องจากเฟสที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งเป็นเฟสที่ไม่ว่องไวต่อการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

3. ตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl-500 กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 หลังจากอิมเพกเนชันอุณหภูมิในการเผาที่เหมาะสมคือ 500 และ 600 องศาเซลเซียส เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มสูงขึ้น จะไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้

4. ชนิดของไตรกลีเซอไรด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นมีผลต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ เนื่องจากขนาดโมเลกุลของสายโซ่ที่มีขนาดใหญ่ จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่าสายโซ่โมเลกุลขนาดเล็ก

5. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 15 ต่อ 1 เพียงพอต่อการใช้ในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องการเพิ่มปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน จะให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์เท่าเดิม

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ระหว่างการตกตะกอนร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม ควรตกตะกอนภายใต้เครื่องโซนิเคชัน (sonication) เพราะจะทำให้อนุภาคเกิดการสั่นไหว และทำให้สารสัมผัสกันอย่างทั่วถึง ส่งผลให้การตกตะกอนดีขึ้น ซึ่งการกวนด้วยแมกเนติกบาร์อาจทำให้สารผสมกันไม่ดี จึงทำให้ตกตะกอนได้ไม่ดีเพียงพอ
2. ควรทดสอบการละลายของซิงก์ในเตรต เนื่องจากถ้าการละลายไม่สมบูรณ์จะทำให้การตกตะกอนที่ได้ไม่สมบูรณ์
3. เพิ่มชนิดของสารตั้งต้นไตรกลีเซอไรด์ที่ใช้ในทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพื่อเปรียบเทียบกับสารตั้งต้นไตรกลีเซอไรด์เดิม
4. ควรเพิ่มการ flow ของแก๊สไนโตรเจนเข้าไประหว่างการเผาไหม้ในเตาเผา เนื่องจากการ flow  $N_2$  จะทำให้บรรยากาศการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาปราศจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปกติแล้วแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อาจจะไปปนเปื้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดเป็นสารประกอบใหม่ได้

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

- ทนงศักดิ์ ไชยาใส, การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เอนไซม์ไลเปส, ภาควิชาเทคโนโลยีชีวภาพ คณะ  
อุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ [ออนไลน์] แหล่งที่มา  
<http://www.agro.cmu.ac.th> ปี 2552 กันยายน 5.
- รติกร อลงกรณ์โชติกุล, ไบโอดีเซล (biodiesel), กลุ่มงานทดสอบเชื้อเพลิงและผลิตภัณฑ์  
ปิโตรเลียม โครงการเคมี กรมวิทยาศาสตร์บริการ 23 กุมภาพันธ์ 2549.
- สิทธิศักดิ์ ครอบเดช, การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันพืชหลังการใช้เพื่อทดแทนน้ำมันดีเซล, สาขาวิชา  
เทคโนโลยีพลังงาน คณะพลังงานและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี  
2543.
- เทพาย ตันธนวัฒน์, เอกลักษณ์ สมรูป และฉิราวุธ พงศ์ประยูร, การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจาก  
น้ำมันปาล์มโดยใช้วิธีไมโครอิมัลชัน, วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีที่ 18 ,  
3 (กันยายน-ธันวาคม 2551)
- คณะกรรมการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร, พลังงานทดแทน เอทานอล และไบโอดีเซล, พิมพ์  
ครั้งที่ 1, กรุงเทพฯ 2545.
- สมชัย อัครทิวา, ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง กรุงเทพฯ โรงพิมพ์ท็อป 2546.
- จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์ กรุงเทพฯ  
โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ 2547.

### ภาษาอังกฤษ

- Bok Cho, Y., Seo, G. and Rae Chang, D., Transesterification of tributyrin with  
methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors,  
Fuel Processing Technology 90 (2009): 1252-1258.
- Ngamcharussrivichai, C., Totarat, P. and Bunyakiat, K., Ca and Zn mixed oxide as a  
heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil,  
Applied Catalysis A 341 (2008): 77-85.
- Cantrell, D.G., et. al., Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts  
for biodiesel synthesis , Applied Catalysis A 287 (2005): 183-190.

- Kouzu, M., et. al., Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, Applied Catalysis A 334 (2008): 357-365.
- Kouzu, M., et. al., A process to transesterify vegetable oil with methanol in the presence of quick lime bitfunctioning as solid base catalyst, Fuel (2009).
- Kouzu, M., et. al., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, Fuel 87 (2008): 2798-2806.
- Lopez Granados, et. al., Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: the case of triglycerides methanolysis using CaO, Applied Catalysis B 89 (2009): 265-272.
- Miguel Rubio-Caballero, J., Santamaria-Gonzalez, J., Merida-Robles, J., Moreno-Tost, R., Jimenez-Lopez, A. and Maireless-Torres, P. Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions, Applied Catalysis B 91 (2009): 339-346.
- Jose Campos-Molina, M., et. al., Base catalysts derived from hydrocalumite for the transesterification of sunflower oil, Energy Fuels 24 (2010): 979-984.
- Li, C., Hirabayashi, D. and Suzuki, K., A crucial role of  $O_2^-$  and  $O_2^{2-}$  on mayenite Structure for biomass tar steam reforming over  $Ni/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ , Applied Catalysis B: Environmental 88 (2009): 351-360.
- Ma, F., Clements, L.D. and Hanna, M.A., The effect of mixing on transesterification of beef tallow, Bioresource Technology 69 (1999): 289-293.
- Agarwal, A.K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications internal combustion engines, Progress in Energy and combustion science, (2006) (Unpublished manuscript)
- Waste Management and Research Center, Small Scale Biodiesel Production, Available From: [www.wmrc.com](http://www.wmrc.com) November 17, 2006.
- Schuchardt, U., Sercheli, R., and Vargas, R.M., Transesterification of vegetable oils: a review, Journal of the Brazilian Chemical Society, 9 (1998): 199-210.



- Fukuda, H., Kondo, A. and Noda, H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, Journal of Bioscience and Bioengineering, 92 (2001): 405-416.
- Kusdiana, D. and Saka, S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuels as treated in supercritical methanol, Fuel 80 (2001): 693-698.
- Marchetti, J.M., Miguel, V.U. and Errazu, A.F., Possible method for biodiesel production, Renewable and sustainable energy reviews, 11 (2007): 1300-1311.
- Ebiura, T., et. al., 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 283 (2005): 111-116.
- Xie, W. and Li, H., Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 255 (2006): 1-9.
- Liu, X., et. al., Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, Fuel 87 (2008): 216-221.
- Gryglewicz, S., Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts, Bioresoucre Technology 70 (1999): 249-253.
- Ngamcharussrivichai, C., et. al., Biodiesel production through transesterification over natural calciums, Fuel Processing Technology 91 (2010): 1409-1415.
- Bournay, L., et. al., New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. Catalysis Today 106 (2005): 190-192.
- Liu, X., et. al., Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol, Fuel 87 (2008): 1076-1082.
- Gao, L., et. al., Biodiesel synthesis catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al hydrotalcite base catalyst, Energy Fuel 24 (2010): 646-651.
- Kim, H., et. al., Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, Catalysis Today 93-95 (2004): 315-320.
- Frost, R.L. and Erickson, K.L., Thermal decomposition of synthetic hydrotalcites and pyroaurite, Journal of thermal analysis and calorimetry, 76 (1992): 217-225.

- Forano, C., et. al., Layered double hydroxides, Clay science, 1 (2006) Publishing by Elsevier Ltd.
- Miyata, S., Clays Clay miner, 28 (1980).
- McMurry, J., Organic Chemistry 3<sup>rd</sup> edition, Brooks/Cole Publishing Company (1992).
- Jiang, W., et. al., Preparation, application and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel production under sub-critical conditions, Biotechnology Advances (2010).
- Jose Campos-Molina, M., et. al., Base catalysts derived from hydrocalumite for the transesterification of sunflower oil, Energy Fuels 24 (2010): 979-984.
- Benjapornkulaphong, S., Ngamcharussrivichai, C. and Bunyakit, K., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil, Chemical Engineering Journal 145 (2009): 468-474.
- Li, J.G., et. al., Fabrication of translucent magnesium aluminum apinel ceramics, Journal of the American Ceramic Society 83 (2000): 2866-2868.
- Li, J.G., et. al., A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) powder, Ceramics International 27 (2001): 481-489.
- Ali, A.A., Hasan, M.A. and Zaki, M.I., Dawsonite-type precursors for catalytic Al, Cr, and Fe oxides synthesis and characterization, Chemical Material 17 (2005): 6797-6804.
- Valenzuela, M.A., et. al., Effect of calcium addition on zinc aluminate spinel, Catalysis Letters 15 (1992): 179-188.
- Zawrah, M.F. and Khalil, N.M., Synthesis and characterization of calcium aluminate nanoceramics for new applications, Ceramics International 33 (2007): 1419-1425.
- Scrivener, K.L., Cabiron, J.L. and Letourneux, R., High-performance concretes from calcium aluminate cements, Cement and Concrete Research 29 (1999): 1215-1223.
- Alison, A., et. al., Characterization of nanosized ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel synthesized by the sol-gel method, Journal of the Sol-Gel Science Technology 49 (2009): 101-105.

Nehrke, G. and Van Cappellen, P., Framboidal vaterite aggregates and their transformation into calcite: A morphological study, Journal of Crystal Growth 287 (2006): 528-530.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

## การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

## การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

แบ่งออกเป็น 2 ส่วน 1) ตกตะกอนด้วย NaOH และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

2) ตกตะกอนด้วย  $\text{NH}_4\text{OH}$  และ  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

ส่วนที่หนึ่ง ยกตัวอย่างการเตรียมแคลเซียมกับอะลูมิเนียม ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2.3 ต่อ 1

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 236.15 กรัมต่อโมล

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 375.13 กรัมต่อโมล

NaOH มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 40.06 กรัมต่อโมล

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 105.99 กรัมต่อโมล

โมลรวมของโลหะ เท่ากับ 0.103 โมล

Ca:Al เท่ากับ 2.3:1

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  2.3 โมล ต้องซึ่งมา  $2.3/3.3 \times 0.103$  โมล  $\times 236.15$  กรัมต่อโมล = 16.95 กรัม

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  1 โมล ต้องซึ่งมา  $1/3.3 \times 0.103$  โมล  $\times 375.13$  กรัมต่อโมล = 11.71 กรัม

ดังนั้นซึ่ง  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 16.95 กรัม และ  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  11.71 กรัม แล้วนำไปละลายกับน้ำ DI 80 มิลลิลิตร หลังจากนั้นจะเติมลงในสารละลายผสมของ  $(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  0.107 โมล  $\times 105.99$  กรัมต่อโมล เท่ากับ 11.34 กรัม NaOH 0.156 โมล  $\times 40.06$  กรัมต่อโมล เท่ากับ 6.25 กรัม และน้ำ DI 88 มิลลิลิตร

ส่วนที่สอง

1) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม (Ca) ซิงก์ (Zn) และอะลูมิเนียม (Al) โดยวิธีการตกตะกอนร่วม ด้วยสารละลายผสมของแอมโมเนียมคาร์บอเนต  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์  $(\text{NH}_4\text{OH})$

ตัวอย่าง การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซิงก์และอะลูมิเนียม ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ต่ออะลูมิเนียม (Zn:Al) เท่ากับ 2 ต่อ 1

เตรียม  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.566 โมล,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  0.2 โมล และโมลรวมของโลหะเท่ากับ 0.15 โมล

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 297.47 กรัมต่อโมล

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 375.13 กรัมต่อโมล

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 96.09 กรัมต่อโมล ต้องการ 0.2 โมล เพราะฉะนั้นต้อง  
 ชั่งมา 0.2 โมล  $\times$  96.09 กรัมต่อโมล เท่ากับ 19.22 กรัม

เตรียม  $\text{NH}_4\text{OH}$  5 โมลาร์จาก  $\text{NH}_4\text{OH}$  เข้มข้น 13.38 โมล

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

$$(13.38) V_1 = (5) \times (250)$$

$$V_1 = 93.42 \text{ มิลลิลิตร}$$

เราต้องการ  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.566 โมล เพราะฉะนั้น

$\text{NH}_4\text{OH}$  5 โมล คิดเป็น 1000 มิลลิลิตร

ถ้า  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.566 โมล คิดเป็น  $((0.566) \times 1000)/5 = 113.2$  มิลลิลิตร

Zn:Al เท่ากับ 2:1

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2 โมล ต้องชั่งมา  $2/3 \times 0.15$  โมล  $\times$  297.47 กรัมต่อโมล = 29.75 กรัม

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  1 โมล ต้องชั่งมา  $1/3 \times 0.15$  โมล  $\times$  375.13 กรัมต่อโมล = 18.76 กรัม

ดังนั้นจึง  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 29.75 กรัม และ  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  18.76 กรัม แล้วนำไปละลาย  
 กับน้ำ DI 100 มิลลิลิตร หลังจากนั้นจะเติมลงในสารละลายผสมของ  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  19.22 กรัม  $\text{NH}_4\text{OH}$   
 113.2 มิลลิลิตร และน้ำ DI 100 มิลลิลิตร

2) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียม ซิงก์ และอะลูมิเนียม โดยวิธีการ  
 อิมเพกเนชัน

ตัวอย่าง การเตรียมการอิมเพกเนชันโลหะแคลเซียมลงบนตัวรองรับซิงก์และ

อะลูมิเนียม ในอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์ (Ca:Zn) เท่ากับ 0.75 เตรียมตัวรองรับของ  
 ซิงก์และอะลูมิเนียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม หลังจากนั้นคำนวณการหยดน้ำลงบนตัวรองรับ  
 จนกระทั่งตัวรองรับอิมตัว

ตัวรองรับซิงก์และอะลูมิเนียมหลังจากเผา มีการดูดซับน้ำได้ 4 มิลลิลิตร

ZnAl อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 2 ต่อ 1

ZnO มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 81.39 กรัมต่อโมล

$\text{Al}_2\text{O}_3$  มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 101.96 กรัมต่อโมล

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 236.15 กรัมต่อโมล

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2/3 \times 0.15$  โมล เมื่อเผาพบ ZnO = 0.1 โมล  $\times$  81.39 กรัมต่อโมล

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 1/3 \times 0.15$  โมล เมื่อเผาพบ  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.05$  โมล  $\times 101.96$  กรัมต่อโมล

เพราะฉะนั้นตัวรองรับของซิงก์และอะลูมิเนียมภายหลังการเผามีน้ำหนักรวม 13.24 กรัม

หลังจากเผามีน้ำหนัก 13.24 กรัม มี  $\text{ZnO} = 8.14$  กรัม

ถ้าตัวรองรับหลังเผา 2 กรัมมี  $\text{ZnO} = (8.14 \times 2) / 13.24 = 1.23$  กรัม

เพราะฉะนั้น  $\text{ZnO}$  เท่ากับ  $1.23$  กรัม /  $81.39$  กรัม =  $0.015$  โมล

เราใช้  $\text{Ca}:\text{Zn} = 0.75$  ดังนั้น  $\text{Ca} = 0.75 \times 0.015 = 0.01125$  โมล  $\times 236.15$  กรัมต่อโมล

$\text{Ca}$  เท่ากับ 2.66 กรัม

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  มีมวลโมเลกุล 236.15 กรัม มีน้ำ 72 กรัม

ถ้า  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  มีมวลโมเลกุล 2.66 กรัม มีน้ำ 0.811 กรัม

เพราะฉะนั้นน้ำที่ใช้เท่ากับ  $4 - 0.811 = 3.189$  กรัม

สรุป ใช้ตัวรองรับของซิงก์และอะลูมิเนียมหลังจากการเผา 2 กรัม และเติมสารละลายของเกลือไนเตรตของแคลเซียม 2.66 กรัมซึ่งละลายในน้ำ DI 3.189 กรัม แล้วจนสารละลายเริ่มแห้งและหนืดเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปอบที่ตู้อบ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### ภาคผนวก ข

#### การคำนวณปริมาณสารเคมีในปฏิกิริยา

##### การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน

ไตรโกลีซิน (triolein,  $C_{57}H_{104}O_6$ , 60%) มีน้ำหนักโมเลกุล 885.432 กรัมต่อโมล

น้ำมัน 100 กรัม มีไตรโกลีซิน 60 กรัม

ถ้าน้ำมัน 10 กรัม มีไตรโกลีซิน = 6 กรัม

$$N = g / Mw$$

$$= 6 \text{ กรัม} / 885.432 \text{ กรัมต่อโมล}$$

$$= 0.00678 \text{ โมลของไตรโกลีซิน}$$

อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน เท่ากับ 15 ต่อ 1 เพราะฉะนั้นใช้เมทานอล

เท่ากับ  $15 \times 0.00678 = 0.1017$  โมล

คำนวณปริมาตรของเมทานอลจาก

$$D = m/V$$

$$V = (0.1017 \text{ โมล} \times 32 \text{ กรัมต่อโมล}) / 0.789 \text{ กรัมต่อมิลลิลิตร}$$

เพราะฉะนั้นเมทานอลที่ใช้เท่ากับ 4.12 มิลลิลิตร

##### การคำนวณปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเทียบเท่ากับไตรโกลีซิน ดังนั้นเมื่อใช้

ไตรโกลีซิน 10 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ  $10 \times 10/100 = 1$  กรัม

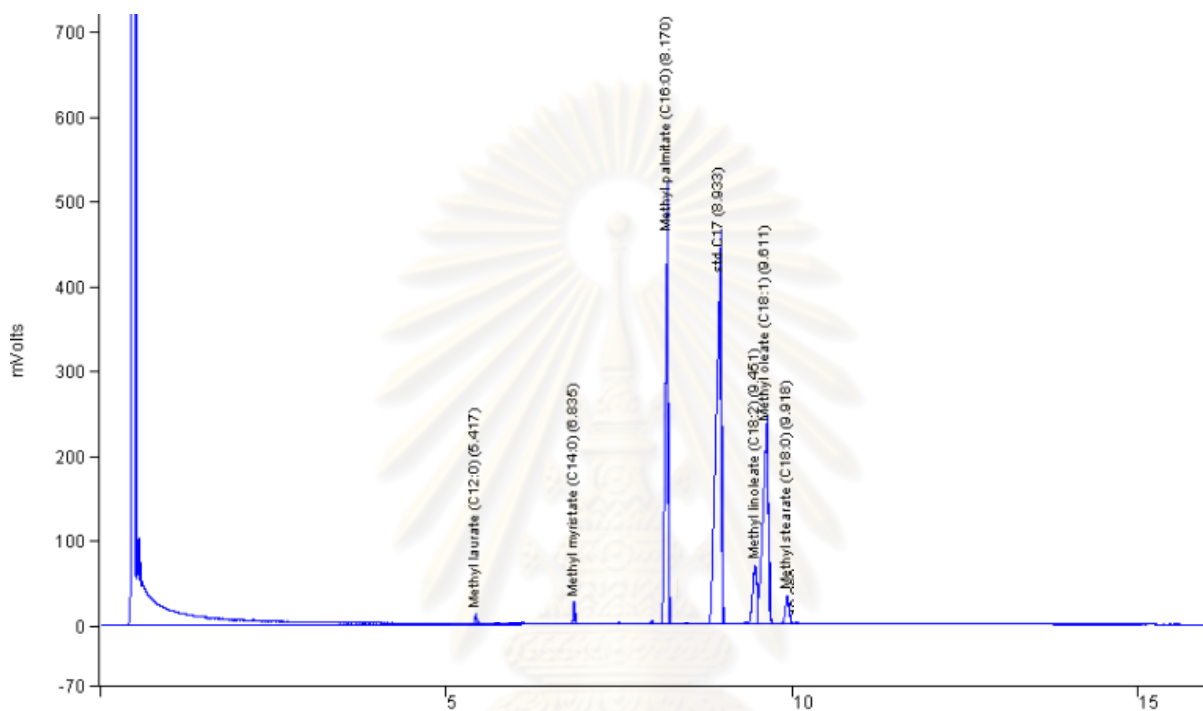
ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ภาคผนวก ค

## การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) ยี่ห้อ Varian รุ่น CP 3800

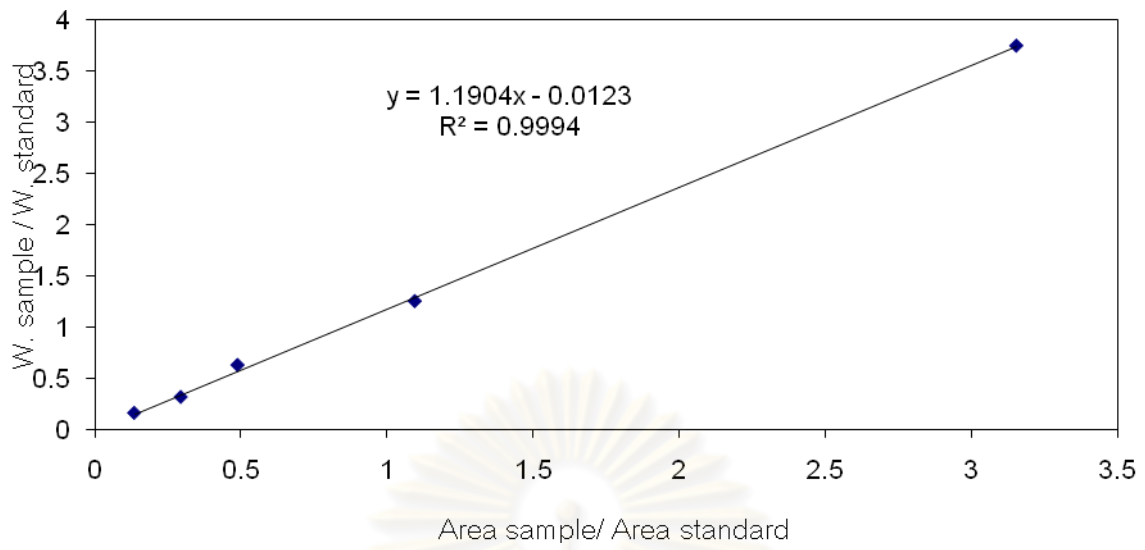


**รูปที่ ค1** ตัวอย่างโครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 1 หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

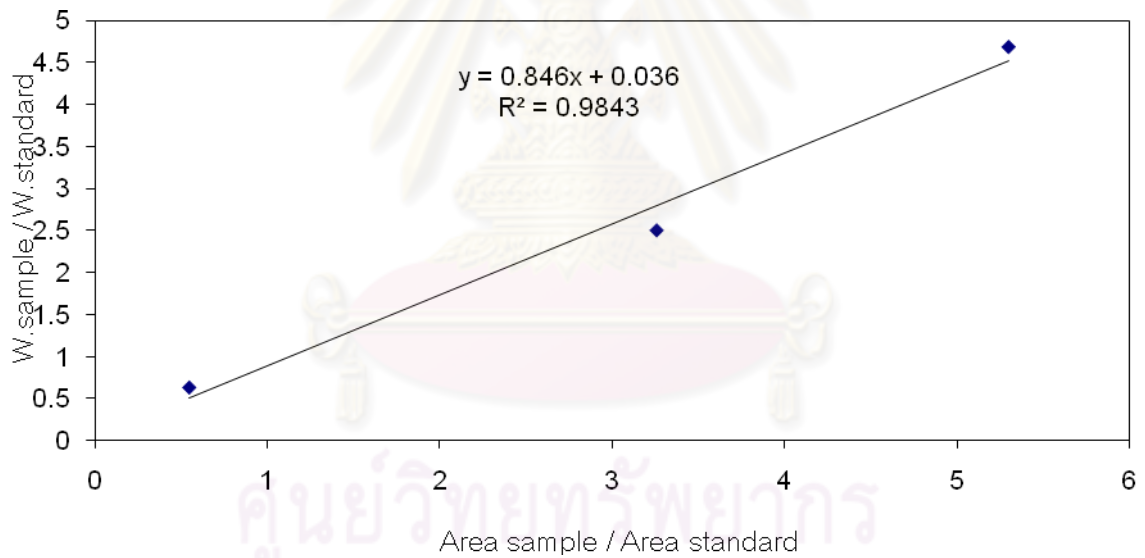
### การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ใช้วิธี Internal standard method สารมาตรฐานที่ใช้ คือ Methyl heptadecanoate ( $C_{18}H_{36}O_2$ , 99.5%, Fluka) โดยใช้ตัวทำละลายเป็นนอร์มอลเฮปเทน (n-heptane,  $C_7H_{16}$ , 99.8%, Fisher Scientific) สามารถคำนวณได้ดังสมการ

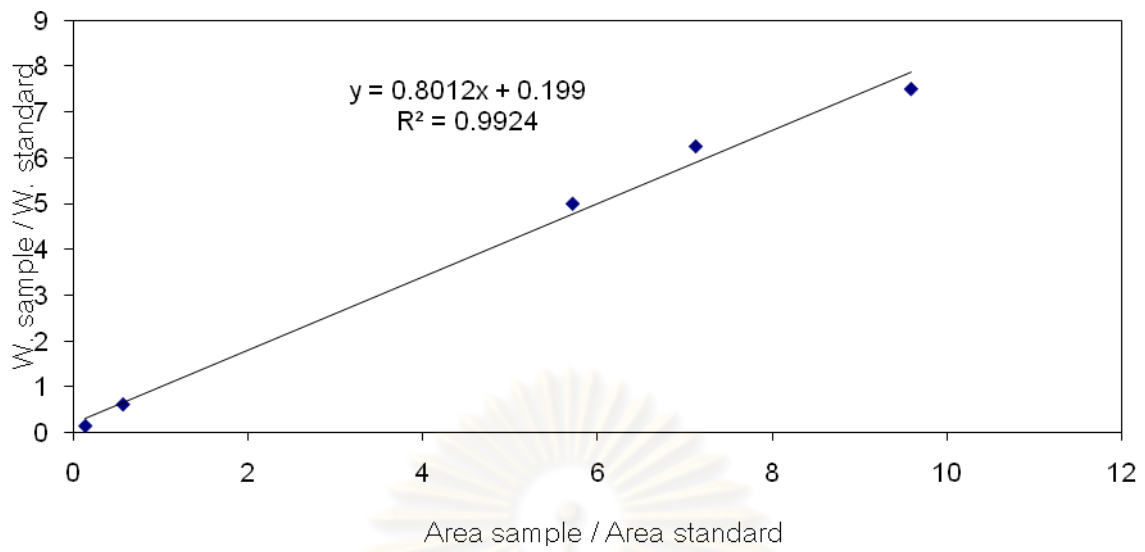
$$\text{Methyl ester yield (wt.\%)} = \frac{\text{Total area sample}}{\text{area internal standard}} \times \frac{\text{weight internal standard}}{\text{weight sample}} \times 100 \quad (\text{ค1})$$



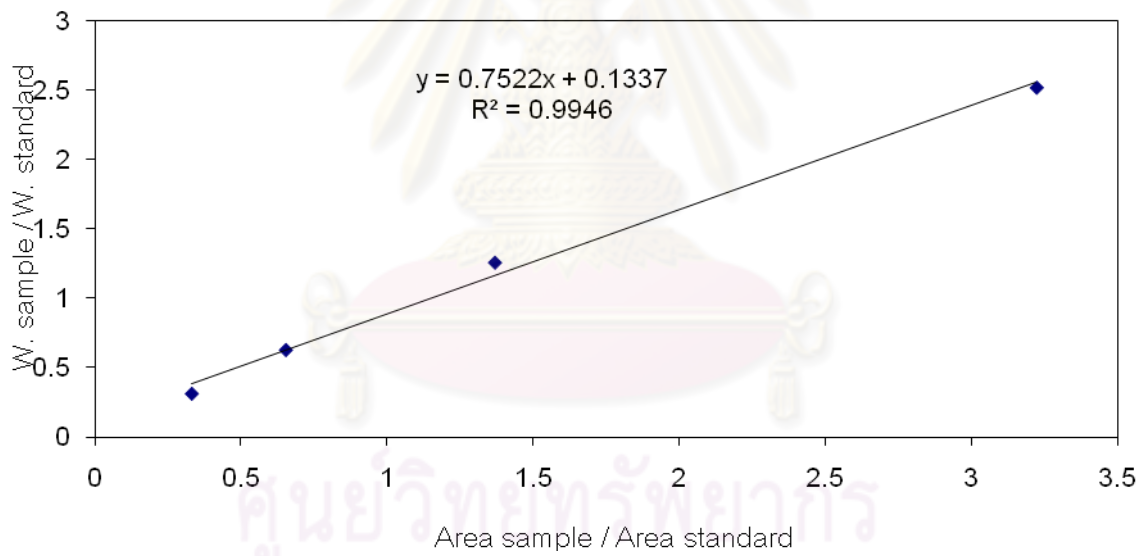
รูปที่ ค2 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานโมโนโอเลอิน



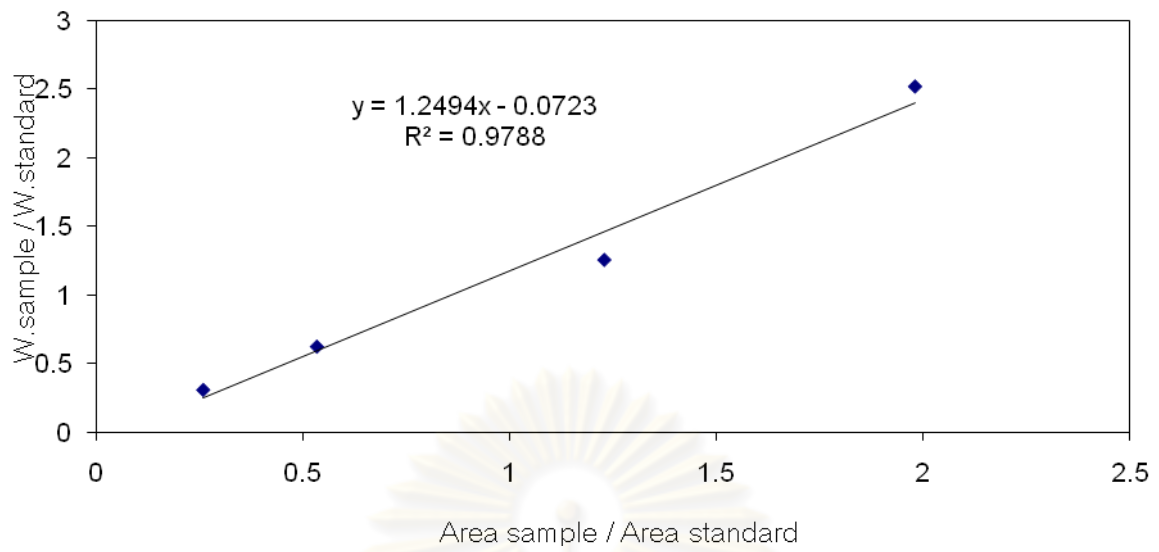
รูปที่ ค3 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไดโอเลอิน



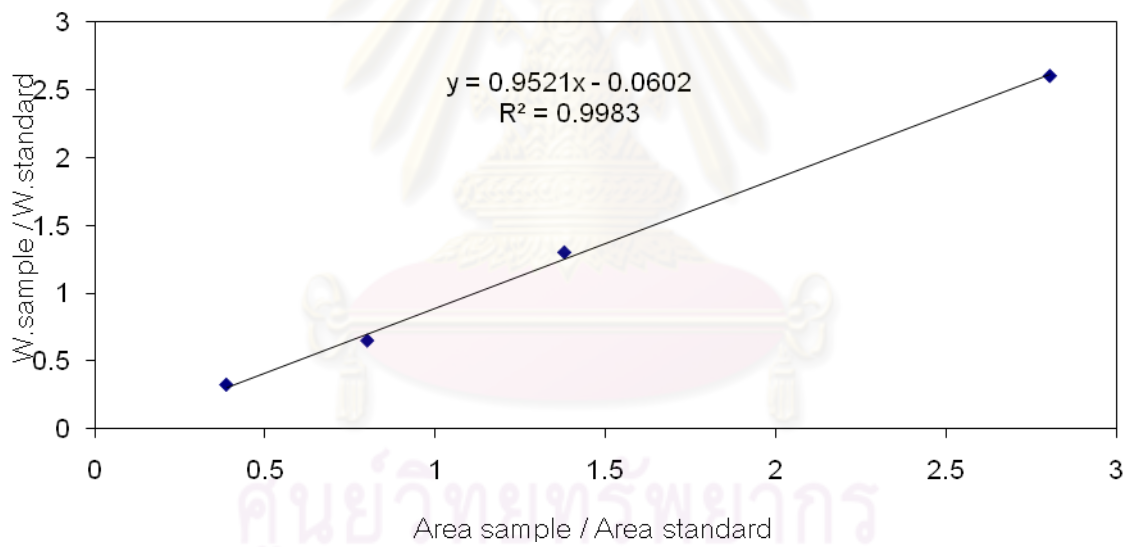
รูปที่ ค4 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไตรโอล์อิน



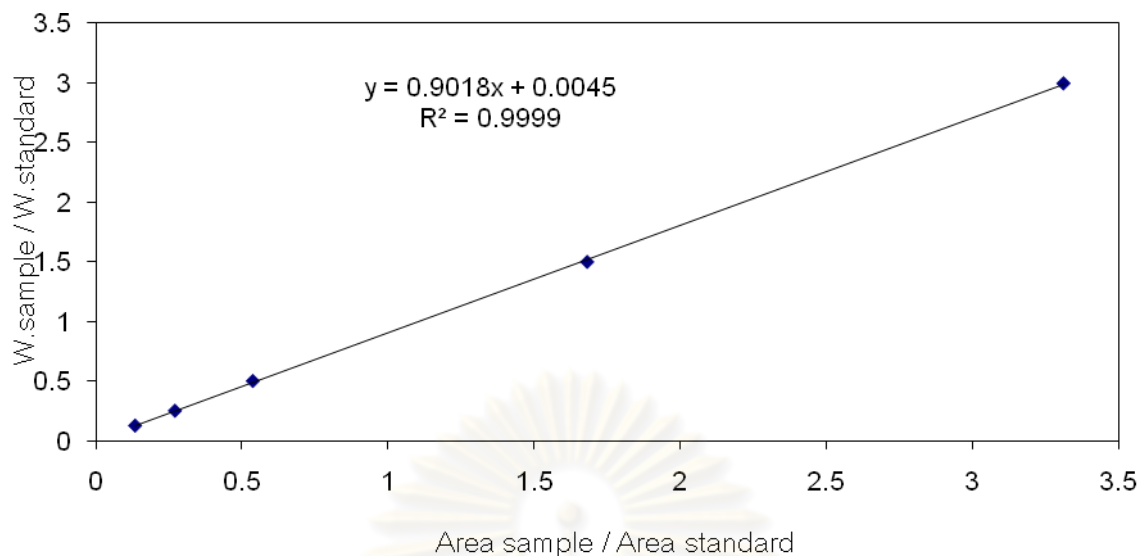
รูปที่ ค5 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานโมนโอล์อิน



รูปที่ ค6 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานโดลอริน



รูปที่ ค7 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไตรลอรีน



**รูปที่ ค8** เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานกลีเซอรอล

การคำนวณหาปริมาณอนุพันธ์กลีเซอไรด์

การวิเคราะห์หาปริมาณอนุพันธ์กลีเซอไรด์ในชั้นเมทิลเอสเทอร์ใช้วิธี Internal standard method โดยใช้ไตรคาพริน ( $C_{33}H_{62}O_6$ , 99%, Sigma Aldrich) เป็นสารมาตรฐานในการหาปริมาณอนุพันธ์กลีเซอไรด์และใช้นอร์มอลเฮปเทน ( $C_7H_{16}$ , 99.8%, Fisher Scientific) เป็นตัวทำละลาย

ตัวอย่างการหาปริมาณโมโนโอเลอินที่อยู่ในผลิตภัณฑ์

$$\text{สมการมาตรฐานโมโนโอเลอิน คือ } W_s / W_{TC} = 1.1904 (A_s / A_{TC}) - 0.0123 \quad (\text{ค2})$$

โดยที่

$W_{TC}$  คือ น้ำหนักของไตรคาพริน

$W_s$  คือ น้ำหนักของตัวอย่าง

$A_s$  คือ พื้นที่ของตัวอย่าง

$A_{TC}$  คือ พื้นที่ของไตรคาพริน

จากตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl กับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อซิงก์เท่ากับ 0.75 หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยนำไปใช้ในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรโอเลอิน

$$W_{TC} = 0.0008 \text{ กรัม}$$

$$A_s = 255898$$

$$A_{TC} = 477642$$

นำค่าเหล่านี้แทนลงในสมการ (ค2)

$$\frac{W_s}{0.0008} = 1.1904 \frac{255898}{477642} - 0.0123$$

เพราะฉะนั้น  $W_s = 5 \times 10^{-4}$

ตัวอย่างซึ่งมา 0.0504 กรัม เนื่องจากในน้ำมันชนิดนี้มีไตรโอเลอินเพียง 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ดังนั้น ในน้ำมัน 100 กรัม ประกอบด้วยไตรโอเลอิน 60 กรัม

ถ้าในน้ำมัน 0.0504 กรัม ประกอบด้วยไตรโอเลอิน 0.03024 กรัม

ไตรโอเลอิน 0.03024 กรัม เหลือโมโนโอเลอินในผลิตภัณฑ์ 0.0005 กรัม

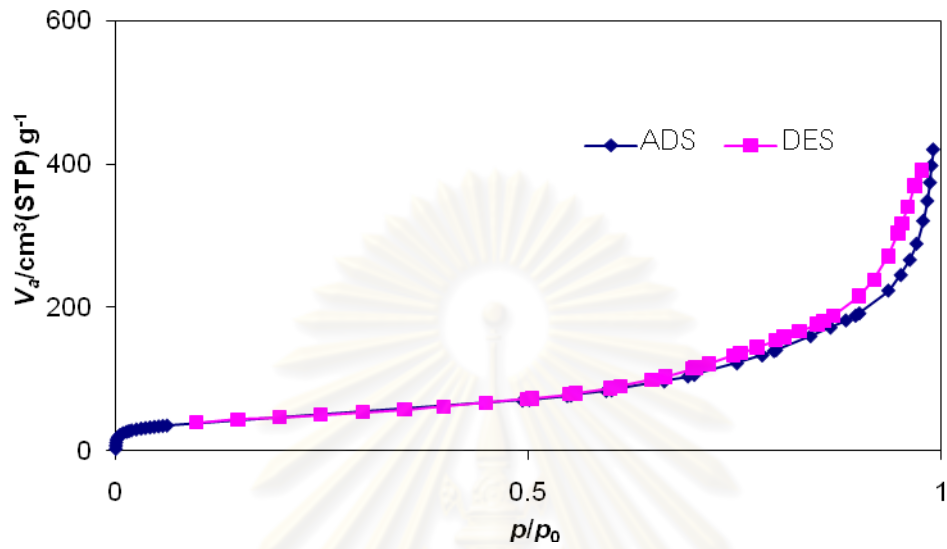
ถ้าไตรโอเลอิน 6 กรัม เหลือโมโนโอเลอินในผลิตภัณฑ์ 0.0992 กรัม

ดังนั้นไตรโอเลอิน 100 กรัม คิดเป็นโมโนโอเลอิน 1.65 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

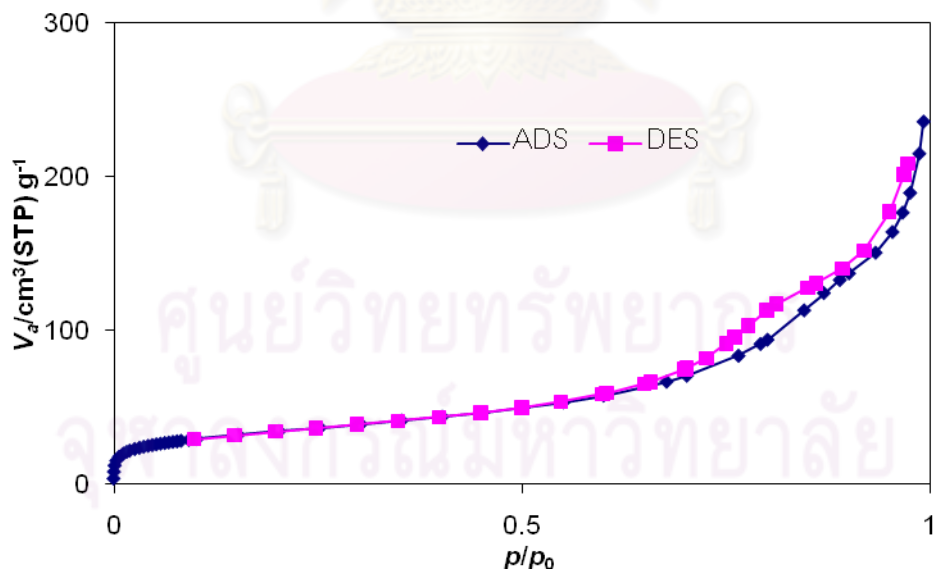
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ง

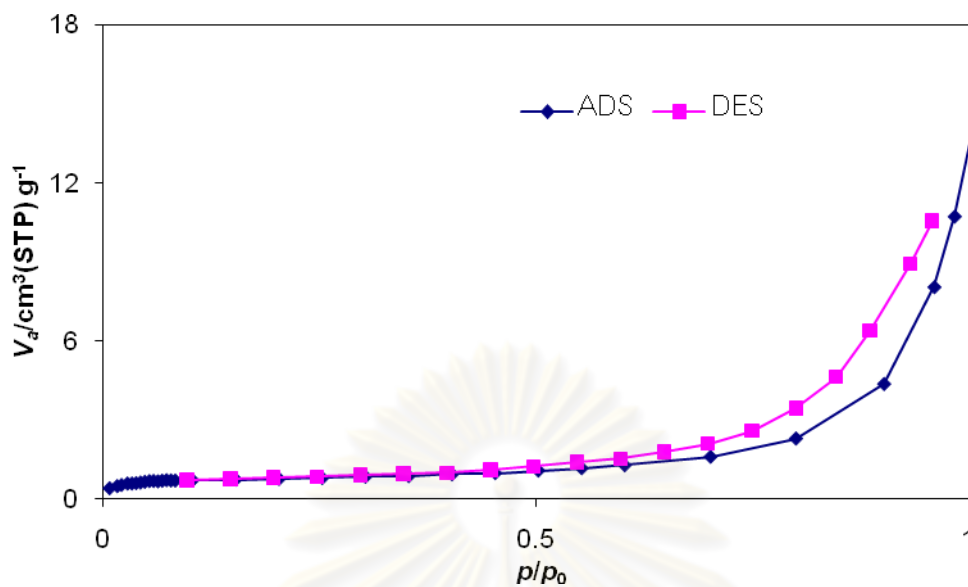
adsorption desorption isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ ง1 adsorption desorption isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnAl



รูปที่ ง2 adsorption desorption isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ca/ZnAl



รูปที่ ๓3 adsorption desorption isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaZnAl

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววนิดา อินชนะ เกิดวันที่ 23 พฤษภาคม 2530 จังหวัดกรุงเทพฯ สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีการศึกษา 2551 และสำเร็จการศึกษาในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553 ผลงานวิจัยนี้ได้นำเสนอที่งานประชุมวิชาการ Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2011) วันที่ 5-7 มกราคม 2553



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย