

การผลิตอย่างต่อเนื่องของไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคโลไมต์



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2559
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTINUOUS PRODUCTION OF BIODIESEL AND HIGH-
PURITY GLYCEROL USING DOLOMITE CATALYST

Miss Supapan Ruengyoo



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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2016

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การผลิตอย่างต่อเนื่องของไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไดโลไมต์
โดย	นางสาวสุภาพรรณ เรืองอยู่
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร. ธารพงษ์ วิทิตสานต์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร. ธารพงษ์ วิทิตสานต์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. อนรรตน์ เกตุคง)

สุภาพรณ เรืองอยู่ : การผลิตอย่างต่อเนื่องของไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดโลไมต์ (CONTINUOUS PRODUCTION OF BIODIESEL AND HIGH-PURITY GLYCEROL USING DOLOMITE CATALYST) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ. ดร. ธารพงษ์ วิทิตสานต์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย, 92 หน้า.

จุดมุ่งหมายในการทำงานวิจัยเพื่อพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลอย่างต่อเนื่องเพื่อให้ได้กลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอลโดยใช้การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จากโดโลไมต์ ใช้เทคนิคการผสมเชิงกายภาพและมีการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องอัดรีด แล้วเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีแคลเซียมออกไซด์เป็นเฟสที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ปัจจัยที่ใช้ในการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงด้วยกระบวนการที่ได้พัฒนาขึ้น ได้แก่ ผลจากการเติมเมทิลเอสเทอร์ (C₁₀ FAME) เพื่อเริ่มต้นปฏิกิริยา อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา อัตราการไหลของเมทานอล และอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม ผลจากการทดลองพบว่า การเติมเมทิลเอสเทอร์เป็นอิมัลซิไฟเออร์สำหรับเริ่มต้นปฏิกิริยา ช่วยเพิ่มค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์และภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการผลิตอย่างต่อเนื่องของไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดโลไมต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง คือ อัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่ออนาที อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่ออนาที อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 92.3 โดยน้ำหนัก และที่ภาวะทำปฏิกิริยาดังกล่าวให้ความบริสุทธิ์กลีเซอรอลสูงถึงร้อยละ 93.65 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าคงที่เมื่อมีการป้อนสารผสมระหว่างน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME ในอัตราส่วนร้อยละโดยมวล 80:20

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2559

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

5772192723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: DOLOMITE / BIODIESEL / HIGH-PURITY GLYCEROL / C10 FAME

SUPAPAN RUENGYOO: CONTINUOUS PRODUCTION OF BIODIESEL AND HIGH-PURITY GLYCEROL USING DOLOMITE CATALYST. ADVISOR: PROF. THARAPONG VITIDSANT, Dr. de L'INPT, CO- ADVISOR: ASSOC. PROF. CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., 92 pp.

The aim of this research is to develop the biodiesel continuous process production for high-purity glycerol as a by-product through heterogeneously catalyzed transesterification of palm oil with methanol in the fixed-bed reactor. Dolomite as the heterogeneous catalyst was prepared by physical mixing method. The catalyst was formulated as extrudates by using a manual extruder and then calcination at 800 °C for 4 hours. CaO was active phase in this reaction. The effects of methyl ester (C₁₀ FAME) on start-up reaction, reaction temperature, and reactant flow rates on the yield of fatty acid methyl ester (FAME) were investigated. The results indicated that adding of C₁₀ FAME is an emulsifier on start-up reaction can increase the percentage of methyl ester. The optimal condition of continuous production of biodiesel and high-purity glycerol in fixed-bed reactor was reaction temperature of 100 °C, methanol flow rate at 2.2 mL/min and palm oil flow rate at 0.9 mL/min. This condition gave a stable FAME yield of ~92.3% and a high-purity glycerol of 93.65%. Moreover, the stability of FAME yield was investigated when feeding the mixture of palm oil and C₁₀ FAME in the mass ratio of 80:20.

Department: Chemical Technology Student's Signature

Field of Study: Chemical Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2016 Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมที่ได้กรุณาสละเวลาให้คำปรึกษา คำแนะนำ ข้อคิดเห็นต่างๆ รวมทั้งให้กำลังใจในการทำวิจัยมาโดยตลอด จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ดร. อนรรตน์ เกตุคง และ ศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ และความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง และขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆในการวิจัย รวมทั้งให้การอบรมสั่งสอนด้านวิชาการมาโดยตลอด

ขอขอบคุณ กองทุนวิจัยรัชดาภิเษกสมโภช ที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอขอบคุณ บุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอขอบคุณ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่สั่งสอน ให้คำแนะนำ และให้การสนับสนุนเป็นอย่างดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	5
2.2 พืชน้ำมันสำหรับผลิตเชื้อเพลิงไบโอดีเซล	5
2.2.1 กรดไขมันในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์.....	6
2.2.2 พืชน้ำมันในประเทศไทยสำหรับใช้ในการผลิตไบโอดีเซล.....	7
2.3 ไบโอดีเซล	9
2.3.1 วิธีการผลิตไบโอดีเซล	10
2.3.2 เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์	14
2.3.3 เปรียบเทียบสมบัติของเชื้อเพลิงดีเซลกับไบโอดีเซล	14
2.3.4 ประโยชน์ของการนำไบโอดีเซลมาใช้เป็นเชื้อเพลิง.....	16

2.3.5 คุณภาพไบโอดีเซล.....	16
2.4 กลีเซอรอล.....	19
2.4.1 กระบวนการผลิตกลีเซอรอล.....	20
2.4.2 การจำแนกคุณภาพกลีเซอรอล.....	22
2.4.3 การประยุกต์ใช้กลีเซอรอลในอุตสาหกรรม.....	24
2.5 การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	25
2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	25
2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	26
2.5.3 เอนไซม์.....	27
2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	30
2.6.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	30
2.6.2 การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	31
2.7 การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	33
2.8 โดโลไมต์.....	36
2.8.1 สมบัติทางกายภาพของโดโลไมต์.....	37
2.8.2 แหล่งที่พบแร่โดโลไมต์ในประเทศไทย.....	37
2.8.3 ประโยชน์ของแร่โดโลไมต์ต่อวงการอุตสาหกรรมทั่วไป.....	37
2.9 การพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบวิวิธพันธุ์.....	38
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	39
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	46
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	46
3.1.1 วัตถุประสงค์และสารเคมีสำหรับใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	46
3.1.2 วัตถุประสงค์และสารเคมีสำหรับใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	46

3.1.3	วัตถุดิบและสารเคมีสำหรับวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล	46
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	47
3.2.1	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	47
3.2.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	47
3.3	เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย	48
3.3.1	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	48
3.3.2	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์	50
3.3.3	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล	51
3.4	เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	51
3.5	ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย	53
3.5.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากโคโลไมต์ธรรมชาติ	53
3.5.2	การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง	54
3.5.3	การเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาหลังสิ้นสุดการทดลอง	55
บทที่ 4	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	56
4.1	ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ผ่านการขึ้นรูป	56
4.1.1	การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา	56
4.1.2	การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโท มิเตอร์	58
4.1.3	การวิเคราะห์สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด	59
4.1.4	การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวัด การดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน	60
4.2	ผลของการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ผ่านการขึ้นรูป	61

4.2.1 ผลของการเติม C ₁₀ FAME สำหรับการเริ่มต้นปฏิกิริยา.....	61
4.2.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	64
4.2.3 ผลของอัตราการไหลของเมทานอล.....	66
4.2.4 ผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม	68
4.3 ผลการวิเคราะห์กลีเซอรอลดิบที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่อง ปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง	72
4.4 การวิเคราะห์การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเค ชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง.....	75
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	78
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	78
5.2 ข้อเสนอแนะ	79
รายการอ้างอิง	80
ภาคผนวก.....	85
ภาคผนวก ก การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันปาล์ม.....	86
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณเมทิลเอสเทอร์.....	87
ภาคผนวก ค การคำนวณค่า WHSV	89
ภาคผนวก ง การวิเคราะห์สมบัติของกลีเซอรอลดิบ.....	90
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	92

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1	ชนิดของกรดไขมันทั่วไปที่พบในพืชน้ำมัน	6
ตารางที่ 2.2	ปริมาณผลผลิตและราคาพืชน้ำมันในประเทศไทย ในปี พ.ศ. 2549 ถึง 2558.....	7
ตารางที่ 2.3	ปริมาณการผลิตน้ำมันปาล์มดิบ ปีเพาะปลูกในช่วงปี พ.ศ. 2555 ถึง 2558	8
ตารางที่ 2.4	องค์ประกอบของกรดไขมันของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม	9
ตารางที่ 2.5	เปรียบเทียบวิธีการผลิตไบโอดีเซลในแต่ละวิธี	13
ตารางที่ 2.6	เปรียบเทียบสมบัติเชื้อเพลิงระหว่างน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล	15
ตารางที่ 2.7	รายละเอียดการกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ ของกรดไขมัน พ.ศ. ๒๕๕๖.....	16
ตารางที่ 2.8	สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอล.....	20
ตารางที่ 2.9	องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการที่แตกต่างกัน.....	22
ตารางที่ 2.10	เกณฑ์ชั้นคุณภาพกลีเซอรอลบริสุทธิ์มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม.....	23
ตารางที่ 2.11	สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดสำหรับทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	27
ตารางที่ 2.12	ชนิดของรูปร่างตัวเร่งปฏิกิริยาและการประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์	32
ตารางที่ 2.13	การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของแคลเซียมออกไซด์ในแต่ละแหล่ง.....	34
ตารางที่ 2.14	สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในแต่ละเฟส	35
ตารางที่ 2.15	สัดส่วนอะตอมของแคลเซียมต่อแมกนีเซียมก่อนและหลังการเร่งปฏิกิริยา	35
ตารางที่ 3.1	ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	50
ตารางที่ 4.1	องค์ประกอบธาตุของโพลีเมตธีลอะครีลาตที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	56
ตารางที่ 4.2	พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของโพลีเมตธีลอะครีลาตและตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่วิเคราะห์ ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน.....	61
ตารางที่ 4.3	อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	67
ตารางที่ 4.4	ความเร็วเชิงสเปซของของเหลวในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส.....	69
ตารางที่ 4.5	ความเร็วเชิงสเปซของของเหลวในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส.....	71

ตารางที่ 4.6 องค์ประกอบและสมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอลดิบที่ได้จากการทดลอง 73

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบกลีเซอรอลดิบที่ได้จากงานวิจัยกับกลีเซอรอลที่ใช้ในอุตสาหกรรม 75

ตาราง ข.1 ผลการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ..... 88

ตาราง ง.1 ความเข้มข้นสารละลายกลีเซอรอลมาตรฐานกับพื้นที่ใต้กราฟ 90



สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1	ปฏิกิริยาการเกิดไตรกลีเซอไรด์.....	5
รูปที่ 2.2	การสลายตัวทางความร้อนของไตรกลีเซอไรด์.....	11
รูปที่ 2.3	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน	11
รูปที่ 2.4	ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน	12
รูปที่ 2.5	ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน	21
รูปที่ 2.6	ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส.....	21
รูปที่ 2.7	รูปแบบตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูป	31
รูปที่ 2.8	โครงสร้างพื้นผิวของโลหะออกไซด์	33
รูปที่ 2.9	แผนผังอย่างคร่าวๆของกระบวนการ Esterfip-H สำหรับการผลิตไบโอดีเซล.....	39
รูปที่ 3.1	เครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา.....	47
รูปที่ 3.2	เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อน ยี่ห้อ Pyris Diamond รุ่น Perkin Elmer	48
รูปที่ 3.3	เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 ADVANCE.....	48
รูปที่ 3.4	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400	49
รูปที่ 3.5	เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020	49
รูปที่ 3.6	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14B.....	50
รูปที่ 3.7	แผนภาพอย่างง่ายของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสำหรับการผลิตอย่างต่อเนื่อง	52
	ของไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูง.....	
รูปที่ 3.8	ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	54
รูปที่ 4.1	การสลายตัวด้วยความร้อนของโดโลไมต์ธรรมชาติ.....	56
รูปที่ 4.2	การสลายตัวด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการขึ้นรูปและยังไม่ผ่านการเผา	57
รูปที่ 4.3	รูปแบบ XRD ของโดโลไมต์ธรรมชาติ โดโลไมต์และตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่ผ่านการเผา	58
	ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	

รูปที่ 4.4	ภาพถ่าย SEM ของโพลีไมด์และตัวเร่งปฏิกิริยาขั้นรูปที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	60
รูปที่ 4.5	โมเดลการแพร่ของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ผ่านการแช่ในเมทิลเอสเทอร์ (CME) ก่อนการนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยา	62
รูปที่ 4.6	ผลของการเติม C ₁₀ FAME ในช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์	63
รูปที่ 4.7	ผลของเวลาที่ใช้ในการเริ่มต้นปฏิกิริยาด้วยการเติม C ₁₀ FAME ต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ...	64
รูปที่ 4.8	ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	65
รูปที่ 4.9	ผลของอัตราการไหลของเมทานอลต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส	66
รูปที่ 4.10	ผลของอัตราการไหลของเมทานอลต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ...	66
รูปที่ 4.11	ผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์มต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส	69
รูปที่ 4.12	ผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์มต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ...	70
รูปที่ 4.13	ผลของการป้อนสารผสมระหว่างน้ำมันปาล์มและ C ₁₀ FAME ในอัตราส่วนร้อยละ 80:20 โดยน้ำหนัก.....	72
รูปที่ 4.14	ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลดิบที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน...	73
รูปที่ 4.15	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง	76
รูป ข.1	โครมาโทแกรมของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลอง	87
รูป ง.1	กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของสารละลายกลีเซอรอล.....	91

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากประชากรโลกมีการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ประกอบกับการขยายตัวทางด้านเศรษฐกิจและอุตสาหกรรม ส่งผลให้ความต้องการใช้พลังงานเพิ่มสูงขึ้น โดยเฉพาะความต้องการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงและก๊าซธรรมชาติที่เป็นเชื้อเพลิงฟอสซิล ซึ่งถูกใช้กันอย่างแพร่หลายในด้านการขนส่ง การคมนาคมและอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตาม การใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ไม่ว่าจะเป็นการปล่อยก๊าซพิษ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) ซึ่งก่อให้เกิดฝนกรดและปัญหาด้านสุขภาพของสิ่งมีชีวิต นอกจากนี้ การใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลยังเป็นปัจจัยหลักที่ก่อให้เกิดปัญหาภาวะโลกร้อนอีกด้วย ในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยเพื่อผลิตพลังงานทดแทนที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบภายในประเทศ ไบโอดีเซล (biodiesel) เป็นเชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่มีความสนใจอย่างมากในการนำมาผลิตเป็นพลังงานทดแทน เนื่องจากสามารถผลิตได้จากชีวมวล และมีสมบัติทางเชื้อเพลิงคล้ายคลึงกับน้ำมันดีเซล แต่ไบโอดีเซลมีความสะอาดสูงกว่า สามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่ก่อให้เกิดเขม่าและแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์

กระบวนการหลักสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบัน คือ ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) เป็นปฏิกริยาเคมีระหว่างน้ำมันพืชและแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล เอทานอล ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกริยา โดยการเปลี่ยนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ (fatty acid methyl esters: FAME) และกลีเซอรอล (glycerol หรือ glycerin) ที่เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม

โดยทั่วไป การผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแบบเอกพันธ์ที่มีฤทธิ์เป็นเบสจำพวกแอลคาไลน์ ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในการเร่งปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เนื่องจากสามารถเร่งปฏิกริยาได้อย่างรวดเร็วและเกิดปฏิกริยาค่อนข้างสมบูรณ์ ได้ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์สูง แต่ตัวเร่งปฏิกริยาแบบเอกพันธ์จำพวกแอลคาไลน์ สามารถละลายได้ดีในแอลกอฮอล์และมักเจือปนอยู่ในผลิตภัณฑ์ ดังนั้น การแยกตัวเร่งปฏิกริยาออกจากผลิตภัณฑ์จึงทำได้ยาก จำเป็นต้องมีขั้นตอนการล้างตัวเร่งปฏิกริยาออกจากผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ต้องใช้น้ำปริมาณมาก ก่อให้เกิดน้ำเสียและสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการบำบัด นอกจากนี้ กลีเซอรอลที่เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมที่ได้จากการเร่งปฏิกริยาแบบเอกพันธ์มีความบริสุทธิ์ต่ำ เนื่องจากมีการปนเปื้อนไปด้วยเกลือและกรดไขมัน ซึ่งจำเป็นต้องนำไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์เพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอล โดยกลีเซอรอลนับว่าเป็นสารที่มีประโยชน์อย่างมากในอุตสาหกรรม

มีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง ไม่ว่าจะเป็นสารละลาย สารเพิ่มความหวาน เครื่องสำอางค์ สบู่เหลว สีย้อม น้ำหมัก สารหล่อลื่น อาหารสัตว์ เป็นส่วนผสมของผลิตภัณฑ์ยา อาหาร เครื่องดื่ม ผลิตภัณฑ์เพื่อรักษาความชุ่มชื้น เป็นต้น จากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้น จึงได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวีวริทพันธุ์มาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลแทนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เพื่อลดขั้นตอนการผลิตและค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสีย ลดปัญหาการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาในผลิตภัณฑ์ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์สูง นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวีวริทพันธุ์สามารถนำมากรองหรือตกตะกอนแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้โดยง่ายเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งถือเป็นข้อได้เปรียบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น

การออกแบบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนับเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งเสริมการเพิ่มกำลังการผลิตไบโอดีเซลในอุตสาหกรรม กระบวนการแบบแบตช์เป็นการผลิตไบโอดีเซลกระบวนการหนึ่งที่ได้รับคามนิยมอย่างมาก เนื่องจากดำเนินการง่ายโดยการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน สามารถผลิตผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงภายใต้ภาวะการกวนแบบต่อเนื่องเพื่อให้สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกันอย่างทั่วถึง อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้พบข้อจำกัดของความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์ เนื่องจากสารตั้งต้นทั้งสองไม่สามารถละลายเข้ากันได้ จึงทำให้อัตราเมทิลเอสเทอร์ลดลง นอกเหนือจากปัญหาเรื่องการถ่ายโอนมวลสารแล้ว กระบวนการแบบแบตช์ยังมีข้อด้อยด้านประสิทธิภาพการผลิตต่ำ เนื่องจากการเปิด-ปิดระบบทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการผลิตและสูญเสียเวลาในการดำเนินการ หากต้องการเพิ่มกำลังการผลิตไบโอดีเซลในปริมาณมากจำเป็นต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดใหญ่

กระบวนการเอสเทอร์ฟิฟ-เอช (Esterfip-H) เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์ที่ใช้การเร่งปฏิกิริยาแบบวีวริทพันธุ์เป็นกระบวนการแรก ระบบเครื่องปฏิกรณ์ประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (fixed-bed reactor) จำนวน 2 ตัว ภายในเครื่องปฏิกรณ์บรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูประหว่างเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองตัวมีอุปกรณ์สำหรับแยกกลีเซอรอลออกจากผลิตภัณฑ์ เพื่อช่วยขับสมดุลของปฏิกิริยาให้ดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลที่ผลิตได้จากกระบวนการนี้มีความบริสุทธิ์สูงกว่าร้อยละ 98

ผู้วิจัยในโครงการนี้ จึงมีแนวคิดพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลผ่านการเร่งปฏิกิริยาแบบวีวริทพันธุ์โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง เพื่อให้สามารถผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงได้อย่างต่อเนื่อง โดยใช้โอดีเซลที่หาได้ง่ายในประเทศไทยและมีราคาถูกเป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการผสมเชิงกายภาพ (physical mixing method) และมีการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดอนุภาคที่เหมาะสมสำหรับใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง จากนั้นศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงด้วยกระบวนการที่ได้พัฒนาขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากโพลีไมด์ธรรมชาติสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูง (มากกว่าร้อยละ 90 โดยน้ำหนัก)
- 1.2.2 ศึกษาผลของตัวแปรดำเนินการต่อการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพลีไมด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 ทดสอบระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง
- 1.3.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากโพลีไมด์ธรรมชาติโดยใช้วิธีการผสมเชิงกายภาพ
- 1.3.3 ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงผ่านการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง
- 1.3.4 วิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงที่ได้จากงานวิจัยเทียบกับผลิตภัณฑ์ทางการค้า
- 1.3.5 ศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

- 1.4.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 ทดสอบระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง โดยการทดลองประกอบเครื่องปฏิกรณ์ ทดสอบระบบการควบแน่นของเครื่องควบแน่น ทดสอบป้อนในการป้อนสารตั้งต้นเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์
- 1.4.3 ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากโพลีไมด์ธรรมชาติ ด้วยวิธีการผสมเชิงกายภาพ ทำการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแท่ง (extrudate) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร ยาวประมาณ 5 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดรีดด้วยมือ (manual extruder)
- 1.4.4 ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เตรียมขึ้นโดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่างๆ ได้แก่
 1. วิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา (thermogravimetric/differential thermal analysis: TG/DTA)
 2. วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (X-ray diffraction: XRD)

3. วิเคราะห์สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy: SEM)
 4. วิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการวัดการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption measurement)
- 1.4.5 ศึกษาผลของการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ผ่านการขึ้นรูป โดยปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่
1. ผลของการเติม C_{10} FAME สำหรับการเริ่มต้นปฏิกิริยา
 2. ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ในช่วง 60 ถึง 100 องศาเซลเซียส
 3. ผลของอัตราการไหลของเมทานอล ในช่วง 0.5 ถึง 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที
 4. ผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม ในช่วง 0.9 ถึง 2.75 มิลลิลิตรต่อนาที
- 1.4.5 วิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
- 1.4.6 วิเคราะห์ปริมาณและสมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอลที่ได้จากปฏิกิริยา
1. วิเคราะห์ปริมาณของกลีเซอรอลด้วยเครื่องลิควิดโครมาโทกราฟีสมรรถนะสูง (high-performance liquid chromatography: HPLC)
 2. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอล
 - วิเคราะห์ความเป็นกรด-เบส ใช้เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส (pH meter)
 - วิเคราะห์ปริมาณเถ้า ใช้วิธีมาตรฐาน ISO 2098-1972
 - วิเคราะห์ปริมาณน้ำ ใช้วิธีมาตรฐาน ISO 2098-1972 โดยการไทเทรตด้วยเครื่องคาร์ลฟิสเชอร์ (Karl-Fischer titrator) รุ่น V20
- 1.4.7 ศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง
- 1.4.8 วิเคราะห์ สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตอย่างต่อเนื่องของไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพลีไมต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

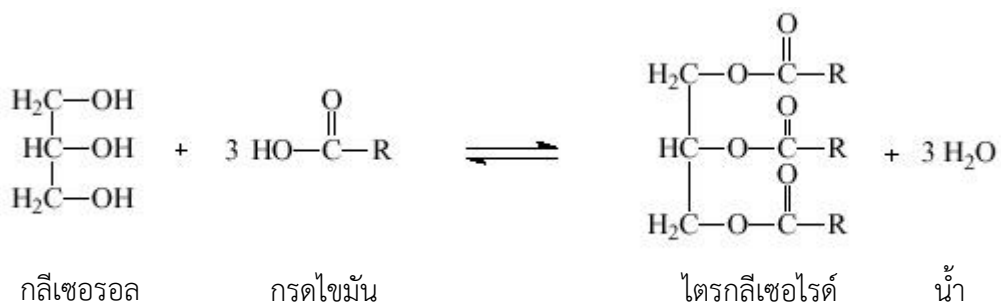
เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของประชากรประกอบกับการขยายตัวทางเศรษฐกิจของประเทศ ทำให้มีความต้องการใช้พลังงานเพิ่มสูงขึ้น แต่เนื่องจากประเทศไทยมีแหล่งพลังงานอยู่อย่างจำกัด จึงต้องพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศทำให้มีค่าใช้จ่ายมหาศาล จึงจำต้องผลิตพลังงานทดแทนที่สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบภายในประเทศและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้น การพัฒนาและการใช้พลังงานทดแทนจากพืช เช่น ไบโอดีเซล จึงเป็นทางเลือกที่มีแนวโน้มแก้ปัญหาดังกล่าวได้

ประเทศไทยจัดเป็นประเทศที่มีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซลจากพืชน้ำมัน อาทิ ปาล์ม น้ำมัน มะพร้าว และถั่วเหลือง เป็นต้น ช่วยลดต้นทุนในการผลิต อีกทั้งยังเป็นการส่งเสริมการเพิ่มมูลค่าและสร้างเสถียรภาพให้กับผลผลิตทางการเกษตรอีกด้วย นอกจากนี้ ในการผลิตไบโอดีเซลยังได้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา กลีเซอรอลนับว่าเป็นสารที่มีมูลค่าและมีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย ไม่ว่าจะเป็นผลิตภัณฑ์เสริมความงาม ผลิตภัณฑ์อาหารและยา เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงมุ่งศึกษาการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้โพลีไมด์ที่หาได้ง่ายในประเทศไทยและมีราคาถูกเป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เพื่อพัฒนาระบบการผลิตไปสู่ระดับอุตสาหกรรมต่อไป

2.2 พืชน้ำมันสำหรับผลิตเชื้อเพลิงไบโอดีเซล

พืชน้ำมันเป็นชื่อเรียกพืชที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในเมล็ดหรือผล เช่น ถั่วเหลือง ถั่วลิสง งา และทานตะวัน เป็นต้น น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลมีองค์ประกอบหลักเป็นสารจำพวกไตรกลีเซอไรด์ ที่เกิดจากการรวมตัวของกรดไขมัน 3 โมเลกุล เกาะติดกับโมเลกุลของกลีเซอรอล 1 โมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาการเกิดไตรกลีเซอไรด์ [1]

2.2.1 กรดไขมันในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์

กรดไขมันในน้ำมันพืชส่วนใหญ่มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนในช่วง 10 ถึง 20 อะตอม โดยกรดไขมันจะแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่

1. กรดไขมันอิ่มตัว คือกรดไขมันที่ไม่มีพันธะคู่ในโครงสร้างโมเลกุล
2. กรดไขมันไม่อิ่มตัว คือกรดไขมันที่มีพันธะคู่ในโครงสร้างโมเลกุล แบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ในโมเลกุล 1 พันธะ (monounsaturated fatty acid) และกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ในโมเลกุลตั้งแต่ 2 พันธะขึ้นไป (polyunsaturated fatty acids)

กรดไขมันทั้งชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสัญลักษณ์ได้ ตัวอย่างเช่น กรดโอเลอิก เขียนในรูปสัญลักษณ์ C18:1 หมายถึง กรดโอเลอิกเป็นกรดไขมันที่ประกอบไปด้วยคาร์บอน 18 อะตอม และมีพันธะคู่ในโมเลกุล 1 พันธะ [2] ชนิดของกรดไขมันในพืชน้ำมันแต่ละชนิดจะแตกต่างกันออกไป แต่จะมีชนิดของกรดไขมันทั่วไปที่มักพบในพืชน้ำมัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ชนิดของกรดไขมันทั่วไปที่พบในพืชน้ำมัน [2]

กรดไขมัน	สัญลักษณ์	สูตรเคมี	ตำแหน่งพันธะคู่ ^ก
กรดไขมันอิ่มตัว			
กรดคาปริก	C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	-
กรดลอริก	C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	-
กรดไมริสติก	C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	-
กรดปาล์มิติก	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-
กรดสเตียริก	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	-
กรดอะราคิติก	C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	-
กรดไขมันไม่อิ่มตัว (1 พันธะ)			
กรดปาล์มิโตเลอิก	C16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	9c
กรดโอเลอิก	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9c
กรดกอนโดอิก	C20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	11c
กรดไขมันไม่อิ่มตัว (>1 พันธะ)			
กรดไลโนเลอิก	C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	9c12c

หมายเหตุ : ^ก c = รูปแบบของพันธะคู่รูปซิส; t = รูปแบบของพันธะคู่รูปทรานส์

2.2.2 พืชน้ำมันในประเทศไทยสำหรับใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

พืชน้ำมันที่เพาะปลูกกันทั่วโลกในปัจจุบันมีหลากหลายชนิด แต่เมื่อพิจารณาถึงพื้นที่การเพาะปลูกและผลิตผลแล้ว พืชน้ำมันที่มีความสำคัญ ได้แก่ ถั่วเหลือง ฝ้าย ถั่วลิสง ทานตะวัน มะพร้าว และปาล์มน้ำมัน อย่างไรก็ตาม การเพาะปลูกพืชน้ำมันยังต้องคำนึงถึงสภาพภูมิศาสตร์และสภาพอากาศที่เหมาะสมต่อพืชแต่ละชนิดด้วย นอกจากนี้ การเลือกวัตถุดิบในการนำมาผลิตไบโอดีเซลยังต้องคำนึงถึงปริมาณ ราคา องค์ประกอบและความสามารถในการให้ผลผลิตไบโอดีเซลของวัตถุดิบชนิดนั้นๆด้วย [3]

ประเทศไทยนับว่าเป็นประเทศที่มีศักยภาพในการเพาะปลูกพืชน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล โดยทำการเพาะปลูกพืชน้ำมันเป็นพืชเศรษฐกิจหลากหลายชนิด ได้แก่ ปาล์มน้ำมัน มะพร้าว สบู่ดำ ถั่วเหลือง ถั่วลิสง ทานตะวัน ละหุ่ง และงา โดยปาล์มน้ำมันจัดเป็นพืชน้ำมันที่มีปริมาณผลผลิตในแต่ละปีสูงที่สุด ให้ผลผลิตต่อไร่สูงสุดและต้นทุนต่ำที่สุด รองลงมาคือ มะพร้าวและถั่วเหลือง ดังนั้น เมื่อพิจารณาถึงความคุ้มค่าทางด้านเศรษฐศาสตร์แล้ว ปาล์มจึงเป็นพืชน้ำมันที่มีศักยภาพในการใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมไบโอดีเซลในประเทศไทย โดยข้อมูลปริมาณผลผลิตและราคาพืชน้ำมันในประเทศไทย ในปี พ.ศ. 2549 ถึง 2558 แสดงดังในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ปริมาณผลผลิตและราคาพืชน้ำมันในประเทศไทย ในปี พ.ศ. 2549 ถึง 2558 [3]

ปี (พ.ศ.)	ปาล์มน้ำมัน		มะพร้าว		ถั่วเหลือง	
	ผลผลิต (พันตัน)	ราคา (บาท/กก.)	ผลผลิต (พันตัน)	ราคา (บาท/กก.)	ผลผลิต (พันตัน)	ราคา (บาท/กก.)
2549	6,715	2.39	1,818	4.64	214.77	10.72
2550	6,390	4.07	1,724	3.31	201.29	15.12
2551	9,271	4.23	1,486	4.79	186.60	15.46
2552	8,163	3.64	1,383	4.62	176.15	13.87
2553	8,227	4.26	1,249	5.10	152.05	15.36
2554	10,760	5.34	1,055	10.61	96.15	14.87
2555	11,312	4.91	1,057	4.76	63.50	18.39
2556	12,435	3.54	1,010	6.71	52.74	18.51
2557	12,473	4.27	1,000	9.17	57.63	15.71
2558	11,016	4.04	904	7.77	56.96	15.19

ปาล์มน้ำมัน มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Elaeis guineensis* Jacq เป็นพืชที่มีถิ่นกำเนิดอยู่ในแถบแอฟริกาตะวันตก จัดเป็นพืชตระกูลปาล์มใบเลี้ยงเดี่ยว เป็นไม้ยืนต้น ให้ผลผลิตตลอดทั้งปีและมีอายุยืนยาว เหมาะแก่การเพาะปลูกในพื้นที่ที่มีสภาพอากาศร้อนชื้นและมีฝนตกชุก ทำให้ปาล์มน้ำมันเจริญเติบโตได้ดีและให้ผลผลิตที่สูง โดยประเทศไทยจัดเป็นหนึ่งในประเทศที่อยู่ในบริเวณที่เหมาะสมแก่การเพาะปลูกปาล์มน้ำมัน เนื่องจากมีสภาพภูมิอากาศร้อนจึงปลูกกันมากทางภาคใต้และชายฝั่งทะเลด้านตะวันออกของอ่าวไทย นอกจากนี้ประเทศไทยยังมีพื้นที่เพาะปลูกปาล์มน้ำมันมากเป็นอันดับ 3 ของโลก รองจากอินโดนีเซียและมาเลเซีย โดยข้อมูลปริมาณการผลิตน้ำมันปาล์มดิบที่เพาะปลูกในช่วงปี พ.ศ. 2555-2558 แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ปริมาณการผลิตน้ำมันปาล์มดิบ ปีเพาะปลูกในช่วงปี พ.ศ. 2555 ถึง 2558 [3]

ประเทศ	ปริมาณการผลิต (ล้านตัน)				อัตราการเพิ่ม (ร้อยละ)
	2554/55	2555/56	2556/57 ^{1/}	2557/58 ^{1/}	
อินโดนีเซีย	26.20	28.50	30.50	33.00	8.20
มาเลเซีย	18.20	19.32	20.16	19.88	-1.39
ไทย	1.89	2.14	2.00	1.80	-10.00
โคลัมเบีย	0.95	0.94	1.04	1.11	6.73
ไนจีเรีย	0.97	0.97	0.97	0.97	-
อื่นๆ	4.37	4.52	4.64	4.69	1.08
รวม	52.58	56.42	59.62	61.44	3.05

หมายเหตุ: ^{1/} ข้อมูล ณ ม.ค. 2559

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชน้ำมันที่มีศักยภาพในการนำมาเป็นวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ผลปาล์มน้ำมันจะให้ไขมัน 2 ชนิด คือ น้ำมันปาล์มและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

1. น้ำมันปาล์มจากเปลือกนอก สกัดจากส่วนเปลือกสดของผลปาล์มได้เป็นน้ำมันปาล์มดิบ (Crude Palm Oil: CPO) โดยน้ำมันปาล์มมีกรดไขมันปาล์มติกที่มีคาร์บอน 16 อะตอม เป็นองค์ประกอบหลัก น้ำมันปาล์มดิบจะมีลักษณะเป็นสีแดงส้ม ซึ่งเป็นส่วนของสารแคโรทีนอยด์ น้ำมันปาล์มดิบแยกออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนใสและส่วนที่เป็นไข มีลักษณะเป็นของเหลวปะปนอยู่กับของแข็งที่อุณหภูมิห้อง เมื่อทำการแยกส่วนของเหลวและของแข็งออกจากกัน ส่วนที่เป็นของเหลวเรียกว่า น้ำมันปาล์มโอเลอิน และส่วนของแข็งที่เป็นไขมันเรียกว่า สเตียริน

2. น้ำมันเมล็ดในปาล์ม (Palm Kernel Oil: PKO) สกัดจากเมล็ดในของผลปาล์ม เมล็ดในปาล์มจะมีไขมันประมาณร้อยละ 46 ถึง 57 น้ำมันเมล็ดในปาล์มมีกรดไขมันลอริกที่มีคาร์บอน 12 อะตอม เป็นองค์ประกอบหลัก [4]

น้ำมันปาล์มและน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.4 ในการผลิตไบโอดีเซลสามารถใช้น้ำมันที่ได้จากทุกส่วนของปาล์มน้ำมันมาเป็นวัตถุดิบ เช่น น้ำมันปาล์มดิบ น้ำมันเมล็ดในปาล์ม น้ำมันปาล์มโอเลอิน และปาล์มสเตียรีน เป็นต้น

ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบของกรดไขมันของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม [4]

กรดไขมัน	น้ำมันปาล์มดิบ	น้ำมันเมล็ดในปาล์ม
กรดไขมันอิ่มตัว	50%	82%
C6:0	-	0.1-0.5
C8:0	-	3.4-5.9
C10:0	-	3.3-4.4
C12:0	0.1-0.4	46.3-51.1
C14:0	1.0-1.4	14.3-16.8
C16:0	40.9-47.5	6.5-8.9
C18:0	3.8-4.8	1.6-2.6
C20:0	0-0.8	-
กรดไขมันไม่อิ่มตัว	50%	18%
C16:1	0-0.6	-
C18:1	36.4-41.2	13.2-16.4
C18:2	9.2-11.6	2.2-3.4
C18:3	0-0.5	-
อื่นๆ	-	tr-0.9

2.3 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล เป็นชื่อเรียกที่หมายถึงเชื้อเพลิงที่ผลิตจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ โดยผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างไขมันหรือน้ำมันให้เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน เริ่มแรกน้ำมันไบโอดีเซลถูกคิดค้นและนำมาทดลองใช้ในเครื่องยนต์เป็นผลสำเร็จครั้งแรก โดย "รูดอล์ฟ ดีเซล" (Rudolf C. Diesel: 1858-1913) ซึ่งเป็นวิศวกรชาวเยอรมัน ในปัจจุบันมีการใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล ไม่ว่าจะเป็น รถบรรทุก เครื่องยนต์หนัก รถยนต์ดีเซลทั่วไป รวมไปถึงเครื่องยนต์คอมมอนเรล

2.3.1 วิธีการผลิตไบโอดีเซล

ในการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบัน มีการพัฒนาวิธีการผลิตเพื่อปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลให้ดียิ่งขึ้น โดยวิธีการผลิตมีด้วยกันหลายวิธี เช่น การใช้น้ำมันพืชโดยตรงและ/หรือการผสม การแตกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) การทำไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) และการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (Transesterification) [5-8] ซึ่งในงานวิจัยนี้จะผลิตไบโอดีเซลผ่านการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน เนื่องจากเป็นวิธีการที่ได้ไบโอดีเซลที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด ส่วนวิธีการอื่นๆจะกล่าวพอสังเขป ดังนี้

2.3.1.1 การใช้น้ำมันพืชโดยตรงและ/หรือการผสม

การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลได้ แต่จำเป็นต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์ให้มีความเหมาะสมต่อการนำมาใช้งาน เนื่องจากน้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลทำให้การฉีดน้ำมันเป็นฝอยสามารถทำได้ยาก เป็นอุปสรรคต่อการป้อนน้ำมันเข้าสู่ห้องเผาไหม้และก่อให้เกิดการสันดาปที่ไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้น้ำมันพืชยังมีความสามารถในการระเหยเป็นไอได้น้อยกว่าน้ำมันดีเซลทำให้จุดระเบิดได้ยาก ดังนั้นการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงกับเครื่องยนต์จึงเป็นวิธีที่ไม่นิยมนำมาใช้มากนัก

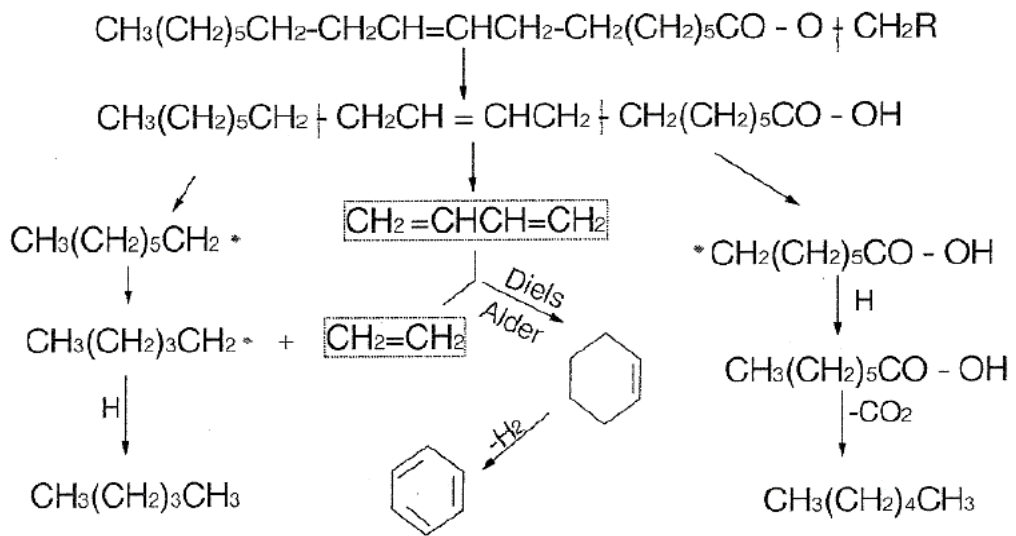
การผสมน้ำมันพืชกับน้ำมันดีเซลที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกัน การนำมาผสมกันจึงทำได้ง่าย เช่น การผสมน้ำมันปาล์มกับน้ำมันดีเซล น้ำมันมะพร้าวกับน้ำมันดีเซล เป็นต้น อีกทั้งต้นทุนในการผลิตก็ต่ำกว่าวิธีอื่น สามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ต้องดัดแปลงเครื่องยนต์

2.3.1.2 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

ไมโครอิมัลชันเป็นการแก้ปัญหาเรื่องความหนืดของน้ำมันพืช โดยการผสมน้ำมันพืชด้วยตัวทำละลาย ไมโครอิมัลชันนิยามได้ว่าเป็นการผสมสาร 2 ชนิดที่ไม่ผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันให้สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้โดยการใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นตัวผสม ทำให้อนุภาคแขวนลอยที่ได้มีขนาดเล็กมากอยู่ในช่วง 1 ถึง 150 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อมองด้วยตาเปล่าจะเห็นเป็นเนื้อเดียวกัน

2.3.1.3 การแตกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis)

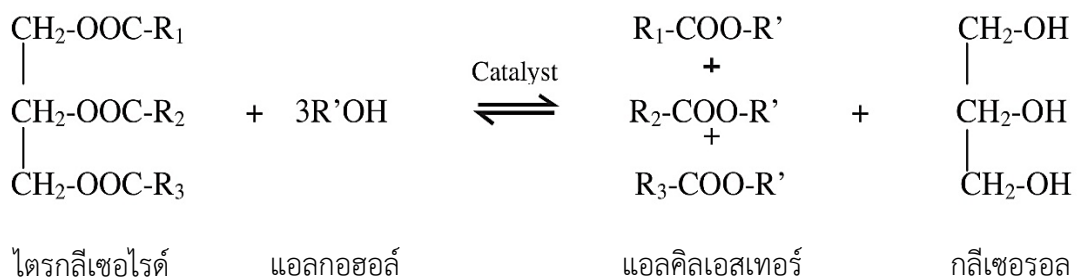
การแตกสลายด้วยความร้อนหรือไพโรไลซิส เป็นการเปลี่ยนสารชนิดหนึ่งไปเป็นสารอีกชนิดหนึ่งโดยใช้วิธีการแตกตัวทางความร้อนโดยปราศจากอากาศและออกซิเจน ได้เป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก วัตถุประสงค์ทั่วไปที่ใช้ในการทำไพโรไลซิส ได้แก่ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติและเมทิลเอสเทอร์ กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการที่ดำเนินการได้ง่าย ไม่ก่อให้เกิดของเสีย ปราศจากมลพิษและเป็นวิธีที่ได้ผลดีเมื่อเทียบกับการสลายตัวด้วยวิธีอื่นๆ การสลายตัวทางความร้อนของไตรกลีเซอไรด์ แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การสลายตัวทางความร้อนของไตรกลีเซอไรด์ [8]

2.3.1.4 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification)

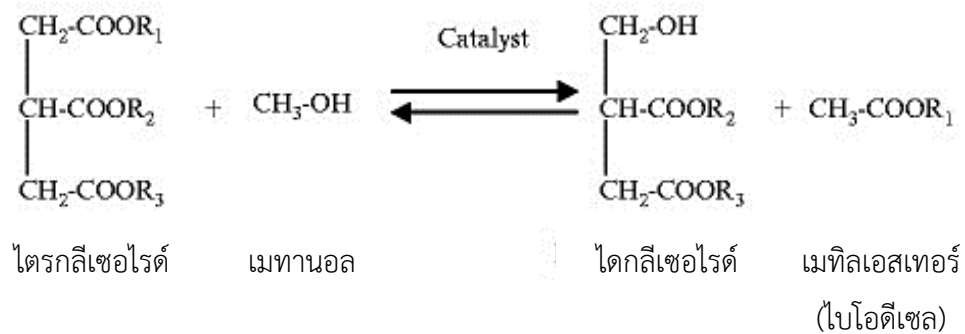
ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) เป็นปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็น แอลคิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแสดงดังรูปที่ 2.3 เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังนั้น จึงมักใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยามากเกินพอ เพื่อดำเนินปฏิกิริยาไปข้างหน้าทำให้เกิดผลิตภัณฑ์มากยิ่งขึ้น แอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีหลายชนิด เช่น เมทานอล เอทานอล และโพรพานอล เป็นต้น โดยเฉพาะเมทานอลได้รับความนิยมในการนำมาทำปฏิกิริยาอย่างมาก เนื่องจากเมทานอลมีราคาถูก และสามารถทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เบส และเอนไซม์ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสได้รับความนิยมในการนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากสามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น



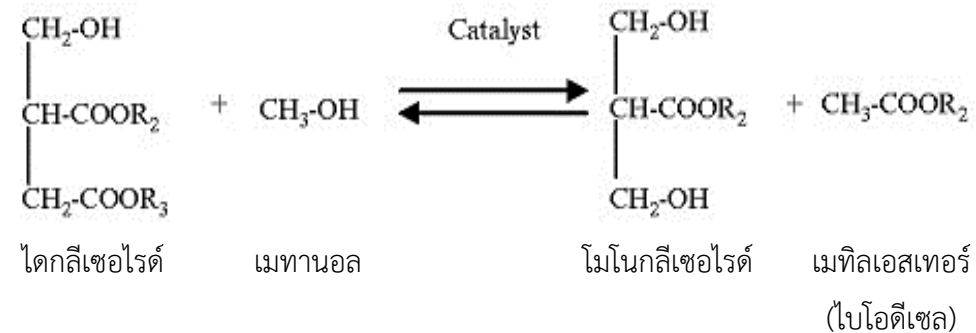
รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [7]

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันประกอบไปด้วยปฏิกิริยาย่อย 3 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ขั้นตอนแรกน้ำมันพืชหรือไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในที่นี่คือเมทานอล เกิดเป็นไตรกลีเซอไรด์และเมทิลเอสเทอร์ จากนั้น ไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาต่อกับเมทานอล เกิดเป็นโมโนกลีเซอไรด์และเมทิลเอสเทอร์ และขั้นตอนสุดท้ายโมโนกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับเมทานอล เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล

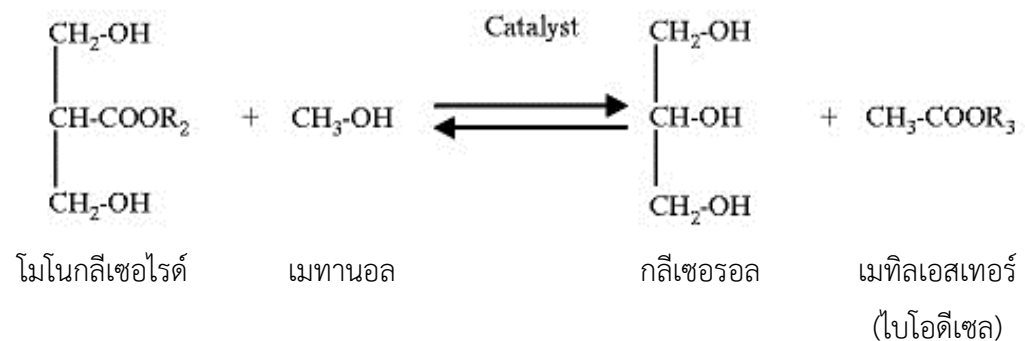
ขั้นตอนที่ 1



ขั้นตอนที่ 2



ขั้นตอนที่ 3



รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [5]

จากข้อมูลวิธีการผลิตไบโอดีเซลที่กล่าวมาข้างต้น ไบโอดีเซลสามารถผลิตได้หลากหลายวิธีโดยแต่ละวิธีต่างก็มีทั้งข้อดีและข้อด้อยที่แตกต่างกันไป โดยตารางที่ 2.5 เป็นการสรุปนิยามและการเปรียบเทียบข้อดี-ข้อด้อยของแต่ละวิธีการผลิต เพื่อใช้เป็นแนวทางในการเลือกวิธีการผลิตไบโอดีเซลที่เหมาะสม ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการผลิตไบโอดีเซลโดยการใช้ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากเป็นวิธีการที่ได้ไบโอดีเซลที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด ไม่ว่าจะเป็นความหนาแน่น ค่าซีเทน จุดเดือด เป็นต้น

ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบวิธีการผลิตไบโอดีเซลในแต่ละวิธี [6]

วิธี	นิยาม	ข้อดี	ข้อด้อย
การใช้โดยตรงและ/หรือการผสม	เชื้อเพลิงจากการใช้น้ำมันพืชโดยตรงและ/หรือน้ำมันผสมกับน้ำมันดีเซล	เป็นของเหลว สามารถผลิตใหม่ได้ง่าย	- มีความหนืดสูง - การระเหยต่ำ ทำให้จุดระเบิดได้ยาก - จำเป็นต้องมีการดัดแปลงเครื่องยนต์
ไมโครอิมัลชัน	การผสมสารสองชนิดให้รวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ โดยการใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นตัวผสม	แก้ปัญหาความหนืดของน้ำมันพืช ทำให้เชื้อเพลิงมีความหนืดต่ำลง	มีค่าซีเทนและพลังงานต่ำ
ไพโรไลซิส	การเปลี่ยนสารชนิดหนึ่งไปเป็นสารอีกชนิดหนึ่งโดยใช้วิธีการแตกตัวทางความร้อนโดยปราศจากอากาศและออกซิเจนได้ เป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก	- ต้นทุนการผลิตต่ำ - ผลิตภัณที่สุดท้ายมีองค์ประกอบใกล้เคียงกับเชื้อเพลิงดีเซล	ใช้พลังงานในการผลิตสูง
ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	เป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณท์เป็นอัลคิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล	ค่าซีเทนสูง ลดการปล่อยมลพิษ ประสิทธิภาพการเผาไหม้สูง	การกำจัดกลีเซอรอลและปัญหาน้ำเสีย

2.3.2 เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์

เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์ในปัจจุบัน มีการผลิตอยู่ 3 กระบวนการหลัก ได้แก่ เทคโนโลยีการผลิตแบบไม่ต่อเนื่อง เทคโนโลยีการผลิตแบบต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน และเทคโนโลยีการผลิตแบบต่อเนื่องชนิด 2 ขั้นตอนที่ใช้ทั้งปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันควบคู่กันไป [9, 10]

1. เทคโนโลยีการผลิตแบบไม่ต่อเนื่อง

เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ต่อเนื่องนิยมใช้กระบวนการแบบแบตช์ (batch process) ซึ่งเป็นระบบการผลิตไบโอดีเซลที่ง่ายที่สุดโดยการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน ภายในบรรจุไปด้วยน้ำมัน แอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เนื่องจากสามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว ข้อดีของเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ต่อเนื่อง คือ ราคาถูก แต่คุณภาพของผลิตภัณฑ์อาจมีความไม่สม่ำเสมอและมีกำลังการผลิตต่อครั้งไม่มากนัก

2. เทคโนโลยีการผลิตแบบต่อเนื่องด้วยทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องเป็นการพัฒนามาจากระบบแบตช์ โดยมีการประยุกต์ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเรียงกัน (continuous stirred tank reactors: CSTR) สามารถผลิตผลิตภัณฑ์ให้มีคุณภาพสม่ำเสมอมากกว่าแบบไม่ต่อเนื่อง แต่มีการลงทุนสูงกว่า

3. เทคโนโลยีการผลิตแบบต่อเนื่องชนิด 2 ขั้นตอน

เทคโนโลยีการผลิตแบบต่อเนื่องชนิด 2 ขั้นตอน เหมาะสำหรับน้ำมันที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูง โดยขั้นตอนแรกเป็นการใช้กระบวนการเอสเทอร์ิฟิเคชันเพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระ ในปฏิกิริยานี้มีน้ำเกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม จำเป็นต้องกำจัดน้ำออกก่อนแล้วจึงใช้กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเป็นขั้นตอนที่สอง

ดังนั้น การเลือกเทคโนโลยีในการผลิตไบโอดีเซลจะต้องพิจารณาถึงหลายปัจจัย ไม่ว่าจะเป็นเป็นชนิดและประเภทของวัตถุดิบ ขั้นตอนการทำให้ไบโอดีเซลมีความบริสุทธิ์และได้ปริมาณสูง มีคุณภาพสม่ำเสมอ รวมถึงการใช้พลังงานและค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำด้วย

2.3.3 เปรียบเทียบสมบัติของเชื้อเพลิงดีเซลกับไบโอดีเซล

แม้ว่าไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันพืชที่ผ่านกระบวนการทางเคมีจะมีคุณสมบัติหลายประการใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล แต่อย่างไรก็ตาม ไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลมีองค์ประกอบและโครงสร้างที่แตกต่างกัน ทำให้สมบัติบางประการของไบโอดีเซลแตกต่างจากน้ำมันดีเซล โดยสามารถเปรียบเทียบการใช้ไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลเป็นเชื้อเพลิง [1, 9] ดังนี้

1. ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสะอาด สามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์มากกว่าน้ำมันดีเซล เนื่องจากไบโอดีเซลมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ
2. ไบโอดีเซลไม่มีกำมะถันและอะโรมาติกเป็นองค์ประกอบ เมื่อเผาไหม้จึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ
3. ไบโอดีเซลมีค่าซีเทนสูงกว่าน้ำมันดีเซล มีสมบัติการจุดติดไฟสูงกว่า
4. ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟสูงกว่าน้ำมันดีเซล จึงมีความปลอดภัยในการขนส่งและการจัดเก็บ
5. ไบโอดีเซลมีค่าความร้อนต่ำกว่าน้ำมันดีเซล
6. ไบโอดีเซลมีสมบัติการหล่อลื่นสูงกว่าน้ำมันดีเซล ช่วยลดการสึกหรอของเครื่องยนต์
7. ไบโอดีเซลเป็นพลังงานหมุนเวียน สามารถผลิตได้จากพืชผลทางการเกษตร ในขณะที่น้ำมันดีเซลผลิตได้จากปิโตรเลียม

ตารางที่ 2.6 เปรียบเทียบสมบัติเชื้อเพลิงระหว่างน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล [1]

สมบัติเชื้อเพลิง	น้ำมันดีเซล	ไบโอดีเซล
มาตรฐานเชื้อเพลิง	ASTM D 975	ASTM PS 121
องค์ประกอบเชื้อเพลิง	C ₁₀ ถึง C ₂₁ HC	C ₁₂ ถึง C ₂₂ FAME
ค่าความร้อนต่ำ (Btu/gal)	131,295	117,093
ความหนืดไคน์มาติก ที่ 40 องศาเซลเซียส	1.3 ถึง 4.1	1.9 ถึง 6.0
ความถ่วงจำเพาะ ที่ 60 องศาฟาเรนไฮต์	0.85	0.88
ความหนาแน่น (lb/gal) ที่ 15 องศาเซลเซียส	7.079	7.328
น้ำ (ppm โดยมวล)	161	ไม่เกินร้อยละ 0.05
คาร์บอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	87	77
ไฮโดรเจน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	13	12
ออกซิเจน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0	11
กำมะถัน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ไม่เกินร้อยละ 0.05	0.0 ถึง 0.0024
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	188 ถึง 343	182 ถึง 338
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	60 ถึง 80	100 ถึง 170
จุดขุ่น (องศาเซลเซียส)	-15 ถึง 5	3 ถึง 12
จุดไหลเท (องศาเซลเซียส)	-35 ถึง -15	15 ถึง 10
จำนวนซีเทน	40 ถึง 55	48 ถึง 65

2.3.4 ประโยชน์ของการนำไบโอดีเซลมาใช้เป็นเชื้อเพลิง

ด้านสิ่งแวดล้อม ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสะอาด เผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ โดยเฉพาะแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ช่วยลดปัญหาการปล่อยก๊าซเรือนกระจก

ด้านสมรรถนะเครื่องยนต์ ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ การสันดาปสมบูรณ์ เมื่อนำมาผสมกับน้ำมันดีเซลจะช่วยเพิ่มดัชนีการหล่อลื่นให้กับน้ำมันดีเซล

ด้านเศรษฐกิจและความมั่นคงของประเทศ ไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากพืชผลทางการเกษตรในประเทศ ช่วยส่งเสริมรายได้ให้แก่เกษตรกรและช่วยลดค่าใช้จ่ายจากการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศด้วย [9]

2.3.5 คุณภาพไบโอดีเซล

น้ำมันไบโอดีเซลบริสุทธิ์ที่จะนำไปใช้ในเครื่องยนต์ จะต้องมีความสมบัติเป็นไปตามมาตรฐานไบโอดีเซลที่กำหนดไว้ เช่น มาตรฐานไบโอดีเซล ASTM D 6751-03 ของสหรัฐอเมริกา และมาตรฐาน EN 14214:2003 ของยุโรป สำหรับประเทศไทย กรมธุรกิจพลังงานได้มีรายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง ประกาศกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. ๒๕๕๖ โดยมีข้อกำหนดดังแสดงในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 รายละเอียดการกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. ๒๕๕๖ [10, 11]

ข้อกำหนด	มาตรฐานไบโอดีเซล
1. ปริมาณเมทิลเอสเทอร์	แสดงถึงความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลและการเกิดปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลที่สมบูรณ์ มาตรฐานกำหนดไว้ให้มีปริมาณไม่ต่ำกว่าร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก
2. จุดวาบไฟ	ค่าอุณหภูมิต่ำสุดเมื่อเปลวไฟผ่านเหนือไอของน้ำมันแล้ว ทำให้น้ำมันติดไฟ มาตรฐานกำหนดให้มีค่าจุดวาบไฟมากกว่า 120 องศาเซลเซียส
3. ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส	เป็นตัวบ่งบอกถึงปริมาณของพลังงานเชื้อเพลิง เมื่อมีความหนาแน่นมากก็จะให้พลังงานความร้อนมากขึ้นด้วยความหนาแน่นของน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชแต่ละชนิดจะมีความแตกต่างกัน ค่าความหนาแน่นมีเกณฑ์กำหนดอยู่ในช่วง 860 ถึง 900 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร

ตารางที่ 2.7 (ต่อ)

ข้อกำหนด	มาตรฐานไบโอดีเซล
4. ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	ความหนืดเกี่ยวข้องกับการไหลและการฉีดเป็นฝอยของหัวฉีดในห้องเผาไหม้ การฉีดฝอยขนาดเล็กจะทำให้การเผาไหม้สมบูรณ์ ความหนืดของไบโอดีเซลขึ้นกับชนิดของน้ำมันพืชที่เป็นวัตถุดิบ โดยค่าความหนืดมีเกณฑ์ในช่วง 3.5 ถึง 5 เซนติสโตกส์
5. กำมะถัน	ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีปริมาณกำมะถันต่ำ มาตรฐานกำหนดให้มีค่าไม่เกินร้อยละ 0.0010 โดยน้ำหนัก
6. กากถ่าน (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น)	ปริมาณกากถ่านมีความสัมพันธ์กับปริมาณกลีเซอไรด์ กรดไขมันอิสระ สบู่ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังหลงเหลืออยู่ในไบโอดีเซล ตามมาตรฐานกำหนดให้มีค่าไม่เกินร้อยละ 0.30 โดยน้ำหนัก
7. เถ้าซัลเฟต	เกิดจากการเผาไหม้ของสารปนเปื้อนที่อยู่ในไบโอดีเซล เนื่องมาจากการตกค้างของสบู่และตัวเร่งปฏิกิริยาในผลิตภัณฑ์ มาตรฐานกำหนดให้มีค่าไม่เกินร้อยละ 0.02 โดยน้ำหนัก
8. น้ำ	น้ำทำให้การเผาไหม้ไบโอดีเซลไม่ดี เป็นสาเหตุให้เกิดการย่อยสลายเอสเทอร์เกิดเป็นกรดไขมันอิสระ มีผลต่อการกัดกร่อนในเครื่องยนต์ มาตรฐานกำหนดให้มีค่าไม่เกินร้อยละ 0.050 โดยน้ำหนัก
9. สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด	สารปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา สบู่ กรดไขมันอิสระ สารประกอบแคโรทีน วิตามิน และอื่นๆ ขึ้นกับคุณสมบัติของน้ำมันพืชแต่ละชนิด มาตรฐานกำหนดให้มีค่าไม่เกินร้อยละ 0.0024 โดยน้ำหนัก
10. กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์	แสดงถึงพันธะคู่หรือความไม่อิ่มตัวของไบโอดีเซล ซึ่งมีแนวโน้มทำให้เกิดพอลิเมอร์ในเครื่องยนต์ ทำให้เกิดการอุดตันและการเสื่อมสภาพของน้ำมันเครื่อง มาตรฐานกำหนดให้มีค่าไม่เกินร้อยละ 12.0 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 2.7 (ต่อ)

ข้อกำหนด	มาตรฐานไบโอดีเซล
11.ค่าความเป็นกรด	เป็นค่าบ่งชี้ความเป็นกรดของน้ำมัน มาตรฐานกำหนดให้มีค่าไม่สูงกว่า 0.50 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมน้ำมัน
12.การกัดกร่อนแผ่นทองแดง	เป็นการกัดกร่อนของน้ำมันต่อโลหะที่ใช้เป็นชิ้นส่วนในเครื่องยนต์ดีเซล ตามมาตรฐานกำหนดให้มีค่าไม่สูงกว่าหมายเลข 1
13.ค่าซีเทน	เป็นการวัดคุณสมบัติการติดไฟของน้ำมัน ตามมาตรฐานกำหนดให้มีค่าไม่ต่ำกว่า 51
14.เสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชัน (ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส)	เป็นการทดสอบการเสื่อมสภาพของไบโอดีเซล โดยการดูแนวโน้มการรวมตัวกับออกซิเจนว่าสามารถเกิดขึ้นได้ช้าหรือเร็วเพียงใด มาตรฐานกำหนดให้มีค่าสูงกว่า 6 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส
15.ค่าไอโอดีน	แสดงพันธะคู่ในน้ำมัน เป็นอีกค่าหนึ่งที่บ่งบอกความมีเสถียรภาพทางเคมีของไบโอดีเซล ถ้ามีค่าไอโอดีนสูงจะมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติได้ง่าย กรมธุรกิจพลังงานกำหนดให้ค่าไอโอดีนไม่สูงกว่า 120 กรัมไอโอดีนต่อ 100 กรัม
16.เมทานอล	มีผลให้ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟต่ำกว่ามาตรฐาน มีผลต่อค่าซีเทนและความหล่อลื่นของน้ำมัน มาตรฐานกำหนดให้มีค่าไม่เกินร้อยละ 0.20 โดยน้ำหนัก
17.โมนอกลิเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์	ปริมาณของกลีเซอไรด์แสดงถึงความสมบูรณ์ของการเกิดปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล มาตรฐานกำหนดให้มีปริมาณไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ไม่เกินร้อยละ 0.20 โดยน้ำหนัก ขณะที่โมนอกลิเซอไรด์กำหนดให้มีค่าไม่เกินร้อยละ 0.70 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 2.7 (ต่อ)

ข้อกำหนด	มาตรฐานไบโอดีเซล
18.กลีเซอรินอิสระ	ปริมาณกลีเซอรินที่เหลืออยู่ในไบโอดีเซล เกิดจากการแยกไม่สมบูรณ์ มาตรฐานกำหนดให้มีค่าไม่เกินร้อยละ 0.02 โดยน้ำหนัก
19.กลีเซอรินทั้งหมด	เป็นปริมาณกลีเซอรินอิสระและกลีเซอรินในโมเลกุลของกลีเซอไรด์ที่เจือปนในไบโอดีเซล มาตรฐานกำหนดให้มีค่าไม่เกินร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก
20.โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียมและโพแทสเซียม) โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม)	ตามประกาศกรมธุรกิจพลังงาน กำหนดให้มีปริมาณโลหะกลุ่ม 1 และโลหะกลุ่ม 2 ไม่สูงกว่า 5.0 มิลลิกรัมต่อกรัม
21.ฟอสฟอรัส	เป็นสารที่ปนเปื้อนในน้ำมันพืชทำให้ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีฟอสฟอรัสปะปนอยู่ด้วย มีผลเสียต่ออุปกรณ์ที่ใช้ควบคุมการแพร่มลพิษในเครื่องยนต์ ตามมาตรฐานกำหนดให้มีค่าไม่เกินร้อยละ 0.0010 โดยน้ำหนัก
22.สารเติมแต่ง	เป็นสารที่เติมผสมลงในไบโอดีเซลเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเผาไหม้ ช่วยชะล้างและทำความสะอาดเครื่องยนต์หรืออื่นๆ ไม่มีการระบุวิธีทดสอบที่ชัดเจน แต่ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดี

2.4 กลีเซอรอล

กลีเซอรอล (Glycerol) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า กลีเซอริน (Glycerin) มีสูตรโมเลกุล คือ 1,2,3-โพรเพนไตรออล (1,2,3-propanetriol) กลีเซอรอลมีลักษณะเป็นของเหลวใสหนืด ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีรสหวานเล็กน้อย ไม่เป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม กลีเซอรอลประกอบด้วยไฮดรอกซิล 3 หมู่ ซึ่งประกอบด้วยไฮดรอกซิลปฐมภูมิ (Primary hydroxyl) และไฮดรอกซิลทุติยภูมิ (Secondary hydroxyl) ทำให้กลีเซอรอลสามารถละลายได้ดีในน้ำและแอลกอฮอล์ ละลายได้เล็กน้อยในอีเทอร์แต่ไม่ละลายในสารประกอบไฮโดรคาร์บอน [12] นอกจากนี้กลีเซอรอลยังเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับสารหลายชนิด เช่น ไอโอดีน โบรมีนและฟีนอล กลีเซอรอลมีเสถียรภาพทางเคมีสามารถจัดเก็บได้ง่าย

แต่อย่างไรก็ตาม กลีเซอรอลอาจเกิดการระเบิดเมื่อทำปฏิกิริยากับสารออกซิไดซ์ เช่น โพแทสเซียมคลอเรต สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอล แสดงดังตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอล [12]

สมบัติทางกายภาพและทางเคมี	ข้อมูล
น้ำหนักโมเลกุล	92.09 กรัมต่อโมล
สถานะและสี	ของเหลว ไม่มีสี
ความตึงผิว ที่ 20 องศาเซลเซียส	63.4 ดายน์ต่อเซนติเมตร
ความถ่วงจำเพาะ	1.2636
จุดเดือด ที่ 101.3 กิโลปาสกาล	290 องศาเซลเซียส
จุดหลอมเหลว	18.17 องศาเซลเซียส
จุดเยือกแข็ง	46.5 องศาเซลเซียส
ความหนืด ที่ 20 องศาเซลเซียส	1,499 เซนติพอยส์
ความดันไอ ที่ 50 องศาเซลเซียส	0.0025 มิลลิเมตรปรอท
จุดวาบไฟ	177 องศาเซลเซียส
จุดติดไฟ	204 องศาเซลเซียส
ปริมาณความร้อนจากการเผาไหม้	397 กิโลแคลต่อโมล
พลังงานจากอาหาร	4.32 กิโลแคลอรีต่อกรัม

2.4.1 กระบวนการผลิตกลีเซอรอล

กลีเซอรอลสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ กลีเซอรอลธรรมชาติและกลีเซอรอลสังเคราะห์ กลีเซอรอลในธรรมชาติไม่พบในรูปแบบอิสระ แต่จะอยู่ในรูปของเอสเทอร์ของกรดไขมัน การผลิตกลีเซอรอลมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี อาจผลิตจากการสังเคราะห์ทางเคมีโดยใช้วัตถุดิบจากปิโตรเคมี หรือเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตสบู่จากไขมันหรือกระบวนการผลิตไบโอดีเซล นอกจากนี้ยังมีกระบวนการผลิตกลีเซอรอลด้วยวิธีอื่นๆ เช่น การหมักน้ำตาล และปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์โบไฮเดรต ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไม่นิยมในทางอุตสาหกรรม [13]

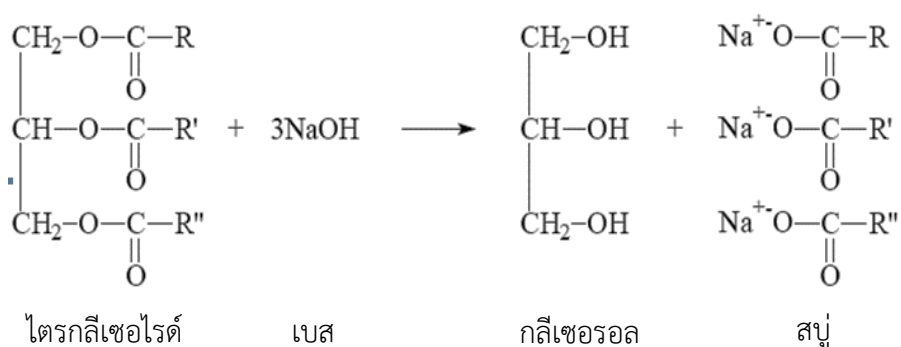
2.4.1.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification reaction)

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาทางเคมีที่ไขมันหรือน้ำมันทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้ ในปัจจุบัน ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้กลายเป็นแหล่งที่สำคัญในการผลิตกลีเซอรอลกระบวนการหนึ่ง อย่างไรก็ตามการเจริญเติบโตอย่างมากของอุตสาหกรรมไบโอดีเซล

ทำให้มีการผลิตกลีเซอรอลในปริมาณมาก มีผลให้ราคาของกลีเซอรอลลดลง อีกทั้งมีความกังวลด้านสิ่งแวดล้อมเกี่ยวกับการกำจัดกากปนเปื้อนในกลีเซอรอลด้วย

2.4.1.2 กระบวนการเกิดสบู่ (Saponification)

กลีเซอรอลปริมาณมากเป็นผลพลอยได้มาจากกระบวนการผลิตสบู่ในอุตสาหกรรม โดยปฏิกิริยาการเกิดสบู่หรือปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันเป็นการแตกตัวของไขมันและน้ำมันโดยทำปฏิกิริยากับเบส ได้เป็นเกลือของกรดไขมันหรือที่เรียกว่าสบู่และได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันแสดงดังรูปที่ 2.5

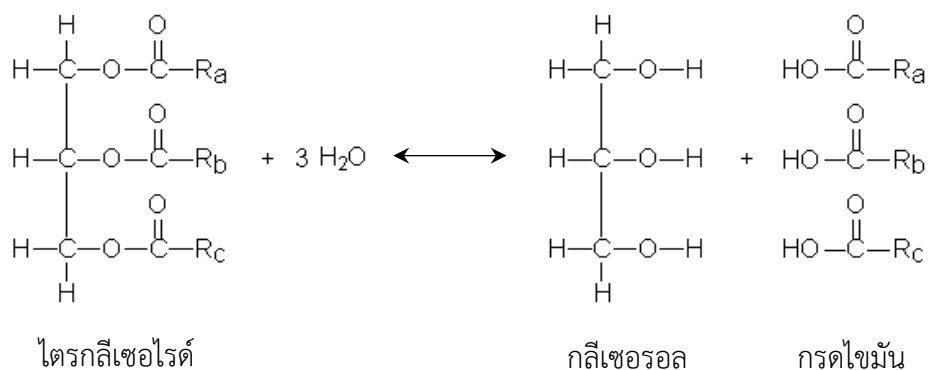


รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน [13]

ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันเป็นรากฐานของอุตสาหกรรมการทำสบู่ในเชิงพาณิชย์ กระบวนการของการผลิตสบู่ของไขมันและน้ำมันจะมีกลีเซอรอลประมาณร้อยละ 10 ของสบู่ที่เกิดขึ้น

2.4.1.3 กระบวนการแยกสลายด้วยน้ำ (Hydrolysis)

กระบวนการแยกสลายด้วยน้ำหรือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เป็นการย่อยสลายไขมันและน้ำมันด้วยน้ำซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ โดยโมเลกุลของน้ำจะไปสลายกรดไขมันออกจากกลีเซอรอลของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้กรดไขมันหลุดออกจากกลีเซอรอลทีละส่วน เรียกส่วนที่หลุดออกมานี้ว่ากรดไขมันอิสระ (Free Fatty acid: FFA) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส [13]

กลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตจะมีสิ่งสกปรกปนเปื้อน เช่น แอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยา เถ้า น้ำ และกรดไขมัน ดังนั้น หากมีการนำกลีเซอรอลเหล่านี้มาทำให้มีความบริสุทธิ์เพียงพอ จะเป็นการช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ทำให้กลีเซอรอลสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง องค์ประกอบที่เหมาะสมของกลีเซอรอลดิบทั่วไปที่ได้มาจากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน สะaponนิฟิเคชัน และไฮโดรไลซิส แสดงดังตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการที่แตกต่างกัน [13]

ส่วนประกอบ	ทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (%)	สะaponนิฟิเคชัน (%)	ไฮโดรไลซิส (%)
กลีเซอรอล	75	83 ถึง 84	88 ถึง 90
เถ้า	10	8.5 ถึง 9.5	0.7 ถึง 1.0
น้ำ	10	6 ถึง 7	8 ถึง 9
สารอินทรีย์ตัวอื่นๆที่ปนเปื้อนในกลีเซอรอล	5	3 ถึง 4	0.7 ถึง 1.0
ไตรเอทิลีน ไกลคอล	1	0.1	0.2

นอกจากนี้ ยังมีกระบวนการอื่นๆนอกเหนือจากที่กล่าวมาข้างต้น อาทิ กระบวนการหมักน้ำตาลเกิดกลีเซอรอลโดยการหมักแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนेट และกระบวนการที่ไม่เป็นการค้าอื่นๆ เช่น การสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์ไลเปส โดยกระบวนการแตกตัวไขมันและน้ำมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบพิเศษ การสังเคราะห์กลีเซอรอลของสาหร่ายทะเลโดยใช้พลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น

2.4.2 การจำแนกคุณภาพกลีเซอรอล

กลีเซอรอลตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ กลีเซอรอลดิบ และกลีเซอรอลบริสุทธิ์ โดยกลีเซอรอลที่ผ่านกรรมวิธีทำให้บริสุทธิ์สามารถแบ่งออกตามคุณภาพได้เป็น 4 ชั้นคุณภาพ [14] ได้แก่

1. ชั้นคุณภาพเคมี (chemical grade)
2. ชั้นคุณภาพไดนาไมต์ (dynamite grade)
3. ชั้นคุณภาพอุตสาหกรรม (technical grade)
4. ชั้นคุณภาพยา (pharmaceutical grade)

โดยมีเกณฑ์กำหนดชั้นคุณภาพกลีเซอรอลบริสุทธิ์ดังแสดงในตารางที่ 2.10

ตารางที่ 2.10 เกณฑ์ชั้นคุณภาพกลีเซอรอลบริสุทธิ์มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม [14, 15]

รายการ ที่	คุณลักษณะ	เกณฑ์ที่กำหนด					วิธี ทดสอบ
		กลี เซอ รอล ดิบ	ชั้น คุณภาพ เคมี	ชั้น คุณภาพ ไดนาไมต์	ชั้น คุณภาพ อุตสาหกรรม	ชั้น คุณภาพ ยา	
1	กลีเซอรอลร้อยละโดย น้ำหนักไม่ต่ำกว่า	40- 88	99.0	99.0	99.0	95.0	BS 5711: part 3
2	เถ้าร้อยละโดยน้ำหนัก ไม่เกิน	2	-	-	-	-	ISO 2098
3	น้ำร้อยละโดยน้ำหนัก ไม่เกิน	12.0	-	-	5.0	0.5	ISO 2098
4	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ - ที่อุณหภูมิ 20 °ซ	-	1.261 ถึง 1.264	1.261 ถึง 1.264	1.261 ถึง 1.264	-	ISO 2099
5	ค่าความเป็นด่างหรือ กรดมิลลิเอควิวาเลนต์ ต่อ 100 กรัม ไม่เกิน	-	0.064	0.32	0.32	≥ 1.249	BS 5711: part 5
6	เถ้าซัลเฟต มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม ไม่เกิน	-	0.01	0.01	0.01	0.01	ISO 1616
7	สารหนู มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม	-	2.0	-	-	1.5	มอก. 1281
8	ตะกั่ว มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม ไม่เกิน	-	1.0	-	-	-	BS 2621- 5
9	คลอไรด์ร้อยละโดย น้ำหนัก	-	-	0.01	0.01	0.001	BS 5711: part 15
10	เหล็ก มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม ไม่เกิน	-	-	-	2.0	-	BS 5711: part 16

ตารางที่ 2.10 (ต่อ)

รายการ ที่	คุณลักษณะ	เกณฑ์ที่กำหนด					วิธี ทดสอบ
		กลี เซอ รอล ดิบ	ชั้น คุณ ภาพ เคมี	ชั้น คุณภาพ ไดนาไมต์	ชั้น คุณภาพ อุตสาหกรรม	ชั้น คุณภาพ ยา	
11	สารประกอบคลอรีน (คำนวณเป็นคลอไรด์) ร้อยละโดยน้ำหนัก ไม่ เกิน	-	-	-	-	0.003	USP
12	ซัลเฟต ร้อยละโดย น้ำหนัก ไม่เกิน	-	-	-	-	0.002	USP
13	สะปอนนิฟิเคชันอิควิ วาเลนต์ มิลลิอิควิวา เลนต์ต่อ 100 กรัม ไม่เกิน	-	0.64	0.64	-	-	BS 57711: part 21

2.4.3 การประยุกต์ใช้กลีเซอรอลในอุตสาหกรรม

กลีเซอรอลเป็นสารที่สามารถกินได้และไม่เป็นพิษต่อร่างกาย จึงถูกนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่างๆอย่างกว้างขวาง [13, 16-18] เช่น

1. ใช้เป็นส่วนผสมของยาและเวชภัณฑ์เพื่อเป็นสารช่วยยึดเกาะในยาเม็ด เป็นส่วนประกอบของยาแก้ไอทั้งในรูปแบบยาน้ำและยาอม ช่วยเพิ่มความหวานและความหนืดในยาแก้ไอ
2. ในอุตสาหกรรมอาหารและเครื่องดื่ม กลีเซอรอลทำหน้าที่เป็นสารให้ความหวานและสารกันบูด ใช้เป็นสารเพิ่มความนุ่มของขนมปัง เค้ก เนื้อ ซีส และลูกอม
3. ใช้เป็นส่วนผสมในผลิตภัณฑ์เสริมความงาม เช่น ในเครื่องสำอางค์ประเภทยาสระผมและโลชั่นทาผิว เพื่อทำให้ผิวนุ่มและชุ่มชื้น
4. ใช้เป็นตัวทำละลาย โดยเป็นตัวทำละลายที่ดีของไอโอดีน โบรมีน ฟีนอล แทนนิน อัลคาลอยด์ และเมอคิวรีคลอไรด์

5. ใช้เป็นส่วนผสมที่สำคัญในการผลิตยาสีฟัน เพื่อป้องกันไม่ให้ยาสีฟันแห้งและแข็งตัวภายในหลอด
6. ใช้ในอุตสาหกรรมเส้นใยและสิ่งทอ

2.5 การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันมีด้วยกันหลายชนิด ไม่ว่าจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชนิดกรด-เบส หรือเอนไซม์ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรดและมีฤทธิ์เป็นเบสจำพวกแอลคาไลน์ การผลิตไบโอดีเซลในอุตสาหกรรมนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสจำพวกแอลคาไลน์ เนื่องจากมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ให้ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์ที่สูง ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรง ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จำพวกแอลคาไลน์ ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และโซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH₃) โดยโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้รับความนิยมมากที่สุด เนื่องจากมีราคาถูก อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสจำพวกแอลคาไลน์ มีข้อจำกัดเกี่ยวกับวัตถุดิบที่นำมาใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น วัตถุดิบที่มีกรดไขมันอิสระและน้ำเป็นองค์ประกอบปริมาณมาก จะก่อให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงกรดไขมันอิสระเมื่อทำปฏิกิริยากับเบสจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเกิดสบู่ ทำให้ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลลดลง นอกจากนี้ปริมาณน้ำในน้ำมันยังชะลอการเกิดทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยน้ำจะทำการย่อยสลายเอสเทอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรดเหมาะสมสำหรับวัตถุดิบที่มีกรดไขมันอิสระและน้ำเป็นองค์ประกอบปริมาณมาก สามารถใช้เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดสบู่ได้ ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรด เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) และกรดฟอสฟอริก (H₃PO₄) เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ทั้งปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน (esterification) และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสจำพวกแอลคาไลน์ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เฉพาะปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเท่านั้น การเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด กรดไขมันอิสระในน้ำมันจะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาและแอลกอฮอล์เพื่อเปลี่ยนไปเป็นเอสเทอร์และน้ำโดยผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน ส่วนกลีเซอรอลในน้ำมันจะเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันไปเป็นเอสเทอร์และกลีเซอรอล ข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือ มีอัตรา

การเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน และเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ต้องมีความทนทานต่อการกัดกร่อน ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาการเกิดสบู่ได้ แต่ยังคงมีน้ำที่ถูกผลิตระหว่างกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมัน ตัวเร่งปฏิกิริยากรดจะรวมตัวกับน้ำอยู่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้สูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง [2, 5, 19]

ปัญหาหลักของการเร่งปฏิกิริยาโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ไม่ว่าจะเป็นชนิดกรดหรือเบส คือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์สามารถทำได้ยาก เนื่องจากสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน ในกระบวนการผลิตจึงต้องมีขั้นตอนการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมาก อีกทั้งสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียซึ่งเป็นการเพิ่มต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลด้วย นอกจากนี้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบเอกพันธ์มีความบริสุทธิ์ต่ำ เนื่องจากเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาละลายได้ในกลีเซอรอลทำให้เกิดการปนเปื้อนด้วยเกลือและกรดไขมัน ซึ่งต้องนำไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์เพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอล โดยกลีเซอรอลนับว่าเป็นสารที่มีประโยชน์อย่างมากในอุตสาหกรรม ดังได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อข้างต้น

2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธ์ได้รับความสนใจจากนักวิจัยจำนวนมากในการศึกษาวิจัยเพื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในอุตสาหกรรม ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธ์สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ลดการเกิดน้ำเสียที่เกิดจากขั้นตอนการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ ช่วยลดค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซล นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธ์สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และมีความเป็นไปได้ที่จะนำมาใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในอุตสาหกรรม โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธ์ที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลมี 2 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธ์ชนิดกรดและเบส ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธ์ชนิดเบสยังคงเป็นที่นิยมในการนำมาเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธ์ชนิดเบสที่นิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เช่น แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เป็นต้น

ปัญหาหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือ การชะล้างของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวมีความสามารถในการละลายในเมทานอลสูง ทำให้เกิดการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาในผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวีวิธพันธ์ มีข้อจำกัดด้านการถ่ายโอนมวลสารของโมเลกุลกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์มายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง [5, 19]

2.5.3 เอนไซม์

ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ซิฟิเคชันโดยการใช้เอนไซม์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชีวภาพเพื่อแก้ปัญหาที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี ปัญหาจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดและเบสนอกเหนือจากที่กล่าวมาแล้ว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรดและเบสใช้พลังงานสูงและมีแนวโน้มเป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม ในขณะที่การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ซิฟิเคชันโดยการใช้เอนไซม์เป็นวิธีการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและใช้พลังงานน้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิห้อง กรดไขมันอิสระในน้ำมันไม่มีผลกระทบต่อเอนไซม์ กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากปฏิกิริยามีความบริสุทธิ์สูงและสามารถแยกออกจากไบโอดีเซลได้ง่าย ตัวเร่งปฏิกิริยาชีวภาพนับเป็นกระบวนการใหม่ที่ที่น่าสนใจในการนำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยาชีวภาพที่ใช้คือไลเปส (lipase) ซึ่งเป็นเอนไซม์ชนิดหนึ่งที่พบได้ในแบคทีเรีย รา และยีสต์ การใช้เอนไซม์ไลเปสจะต้องผ่านการตรึงอยู่บนตัวรองรับซึ่งเป็นวัสดุแข็งและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยที่ยังรักษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้เหมือนเดิม แต่เอนไซม์ไลเปสไม่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ซิฟิเคชันระหว่างน้ำมันและเมทานอล เนื่องจากเมทานอลจะทำให้โปรตีนในเอนไซม์เสื่อมสภาพ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาชีวภาพยังมีราคาสูง จึงทำให้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชีวภาพยังไม่เป็นที่แพร่หลายในอุตสาหกรรม [19]

จากที่กล่าวมาข้างต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดต่างมีสมบัติที่แตกต่างกันไป ตารางที่ 2.11 เป็นการเปรียบเทียบข้อดี-ข้อด้อยของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

ตารางที่ 2.11 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดสำหรับทรานส์เอสเทอร์ซิฟิเคชัน [13]

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ข้อดี	ข้อด้อย
ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์	- เกิดปฏิกิริยารวดเร็ว	- การใช้มีข้อจำกัดโดย FFA
ชนิดเบส	- ใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรง	- ในน้ำมันพืช ควรมีปริมาณไม่เกินร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก
- NaOH		
- KOH	- ได้ผลผลิตสูง	- จะเกิดสบู่ถ้ามีปริมาณ FFA ในน้ำมันพืชมากกว่าร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก
	- ตัวเร่งปฏิกิริยาราคาถูก	- การเกิดสบู่ทำให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ลดลง ก่อให้เกิดปัญหาในขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์

ตารางที่ 2.11 (ต่อ)

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ข้อดี	ข้อด้อย
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ชนิดเบส - CaO - MgO	<ul style="list-style-type: none"> - เกิดปฏิกิริยารวดเร็ว - ใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรง - แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย - ตัวเร่งปฏิกิริยานำกลับมาใช้ใหม่ได้ 	<ul style="list-style-type: none"> - อ่อนไหวต่อกรดไขมันอิสระ (FFA) ในน้ำมันพืช เนื่องจากสมบัติความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา - จะเกิดสบู่ถ้ามีปริมาณ FFA ในน้ำมันพืชมากกว่าร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก - การชะล้างโลหะกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในผลิตภัณฑ์
ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ชนิดกรด - H ₂ SO ₄ - HCl	<ul style="list-style-type: none"> - ไม่อ่อนไหวต่อ FFA และน้ำที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันพืช - ใช้ได้กับน้ำมันคุณภาพต่ำ - เร่งปฏิกิริยาได้ทั้งเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน 	<ul style="list-style-type: none"> - เกิดปฏิกิริยาช้า - ใช้อุณหภูมิสูงและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันสูง - มีปัญหาการกัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์ - แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ยาก
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ชนิดกรด - ซีโอไลท์	<ul style="list-style-type: none"> - ใช้ได้กับน้ำมันคุณภาพต่ำ - เร่งปฏิกิริยาได้ทั้งเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน - แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย - ตัวเร่งปฏิกิริยานำกลับมาใช้ใหม่ได้ - ลดปัญหาการกัดกร่อน 	<ul style="list-style-type: none"> - ตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์ได้ยาก - ใช้อุณหภูมิสูงและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันสูง - ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาค่อนข้างนาน - ใช้พลังงานสูง - การชะล้างโลหะกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 2.11 (ต่อ)

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ข้อดี	ข้อด้อย
เอนไซม์	- ไม่อ่อนไหวต่อ FFA และน้ำที่เป็น	- เกิดปฏิกิริยาช้ากว่าการใช้
- โลเปส	องค์ประกอบในน้ำมันพืช	ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด
- แบคทีเรียบาซิลลัส	- ใช้ได้กับน้ำมันคุณภาพต่ำ	- ราคาสูง
	- ดำเนินการภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่า	- เอนไซม์อ่อนไหวได้ง่ายต่อ
	การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี	เมทานอล ทำให้เอนไซม์เกิด
	- ไม่ก่อให้เกิดสบู่	การเสื่อมสภาพ

จากตารางที่ 2.11 จะเห็นว่าเอนไซม์มีสมบัติเด่นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีหลายประการแต่ด้วยปัญหาการเสื่อมสภาพของเอนไซม์จำเป็นต้องมีการฟื้นฟูซึ่งใช้เวลานานและมีราคาแพง ทำให้การเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เอนไซม์ยังไม่เป็นที่แพร่หลาย

ถึงแม้ว่าการผลิตไบโอดีเซลในอุตสาหกรรมในปัจจุบันจะนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส เนื่องจากสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า เกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็ว ใช้เวลาน้อย และภาวะในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่า แต่อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ละลายได้ในเมทานอลและเจือปนในผลิตภัณฑ์ จึงจำเป็นต้องมีขั้นตอนการล้างเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ ซึ่งต้องใช้น้ำปริมาณมาก ก่อให้เกิดน้ำเสียจากกระบวนการล้างตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจำเป็นต้องมีขั้นตอนการบำบัดน้ำเสียนับเป็นขั้นตอนที่เพิ่มค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซล นอกจากนี้กลีเซอรอลที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์มีความบริสุทธิ์ต่ำ เนื่องจากปนเปื้อนด้วยเกลือและกรดไขมัน ซึ่งต้องนำไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์เพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอล ไม่ว่าจะเป็นการทำให้เป็นกรด การสกัดด้วยตัวทำละลายหรือการตกตะกอน ซึ่งกลีเซอรอลนับว่าเป็นสารที่มีประโยชน์อย่างมากในอุตสาหกรรม โดยการนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางไม่ว่าจะเป็นสารละลาย สารเพิ่มความหวาน เครื่องสำอาง สบู่เหลว สีย้อม น้ำหมัก สารหล่อลื่น อาหารสัตว์ เป็นส่วนผสมของผลิตภัณฑ์ยา อาหาร เครื่องดื่ม ผลิตภัณฑ์เพื่อรักษาความชุ่มชื้น เป็นต้น ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจในการศึกษาเพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซลในอุตสาหกรรมแทนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีควมว่องไว้น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เนื่องจากมีข้อจำกัดการถ่ายโอนมวลสาร (mass transfer limitation) ของโมเลกุลกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์มายังพื้นผิวของตัวเร่ง และการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันสูงกว่าการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ [20] แต่อย่างไรก็ตาม จุดเด่นของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือสามารถนำกลับมาใช้ได้หลายครั้ง จึงมีแนวโน้มที่จะช่วยลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลได้

2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

กรรมวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา อาทิ พื้นที่ผิวจำเพาะ ความพรุน ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวกัมมันต์ ปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ เป็นต้น วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มีหลายวิธี เช่น อิมเพรกเนชัน (impregnation) การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) การตกตะกอน (precipitation) เทคนิคโซล-เจล (sol-gel technique) การแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) เป็นต้น [21, 22]

2.6.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

2.6.1.1 อิมเพรกเนชันหรือการฝังตัว (Impregnation)

เป็นวิธีการที่ง่ายและสะดวกที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากไม่มีขั้นตอนการกรองและการล้างจึงเป็นวิธีที่นิยมใช้ในห้องปฏิบัติการและอุตสาหกรรม วิธีนี้เป็นการทำให้ตัวรองรับอิมตัวไปด้วยสารละลายโลหะ เรียกว่า วิธีอิมเพรกเนชันแบบเปียก (incipient wetness impregnation) ทำโดยการหยดสารละลายโลหะลงบนตัวรองรับพร้อมกับการกวนผสม เพื่อให้โลหะกัมมันต์เติมเต็มภายในรูพรุนของตัวรองรับ แล้วทำการอบแห้ง โดยทั่วไปมักกำหนดปริมาตรของสารให้ใกล้เคียงกับปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับเพื่อให้โลหะกัมมันต์ทั้งหมดเติมเต็มภายในรูพรุนพอดี

2.6.1.2 การตกตะกอน (Precipitation)

เป็นการเติมตัวรองรับที่มีลักษณะเป็นเม็ดหรือผงลงในสารละลายเกลือโลหะกัมมันต์ จากนั้นทำการกวนผสมพร้อมกับการค่อยๆเติมสารก่อตะกอน เช่น สารละลายเบส ไอออนของโลหะกัมมันต์จะตกตะกอนภายในรูพรุนของตัวรองรับ หลังจากนั้นทำการกรองแยกตะกอนแล้วทำการล้างสารก่อตะกอนที่มากเกินไปออกด้วยน้ำหรือตัวทำละลาย อบแห้งและเผา

2.6.1.3 การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

มีขั้นตอนการเตรียมคล้ายกับวิธีการตกตะกอน แต่ต่างกันที่สารละลายโลหะกัมมันต์ที่ใช้ในวิธีการตกตะกอนร่วมจะประกอบด้วยโลหะกัมมันต์มากกว่า 1 ชนิด สารตั้งต้นโลหะทั้งหมดจะต้องละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกันเป็นสารละลายผสม

2.6.1.4 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange)

เป็นการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ตัวรองรับที่ใช้จะต้องมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ เช่น ซีโอไลต์ ซิลิกา หรือเรซิน เป็นต้น วิธีการแลกเปลี่ยนเกิดจากไอออนของสารละลายโลหะกัมมันต์แทนที่ไอออนของตัวรองรับ ข้อดีของวิธีการนี้คือ ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับได้ดี เนื่องจากไอออนของโลหะจะหยุดนิ่งอยู่บนตัวรองรับ

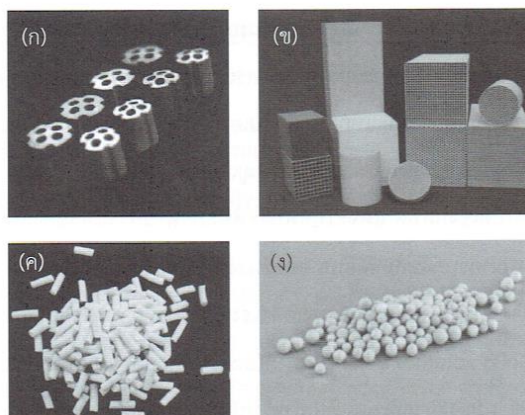
2.6.2 การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพ่น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ส่วนใหญ่มักมีลักษณะเป็นผงขนาดเล็ก ซึ่งอาจไม่เหมาะสมต่อการนำมาใช้งานในเครื่องปฏิกรณ์บางชนิด จึงต้องมีการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาด รูปทรงที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน โดยส่วนมากการขึ้นรูปจะเกี่ยวข้องกับการกดอัดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าด้วยกัน ในบางครั้งอาจเติมตัวประสานเพื่อให้เม็ดของตัวเร่งปฏิกิริยาคงตัวและไม่แตกหัก ดังนั้นการขึ้นรูปจึงส่งผลให้พื้นที่ผิว ความพรุน ความหนาแน่น และปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป [23]

2.6.2.1 กรรมวิธีการขึ้นรูปตามรูปทรง

กรรมวิธีการขึ้นรูปจำแนกตามรูปทรง สามารถจำแนกออกเป็น 5 แบบ ได้แก่

1. เม็ด (pallets) เป็นการอัดผงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องอัดความดันสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเม็ดมีขนาดสม่ำเสมอและแข็งแรงมาก
2. แท่ง (extrudate) เตรียมจากการอัดรีดเป็นเส้นของส่วนผสมเปียก (paste) ของตัวเร่งปฏิกิริยา และตัดให้มีขนาดตามต้องการ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแท่งมีความแข็งแรงต่ำแต่มีความพรุนสูงกว่าแบบเม็ด เนื่องจากความดันที่กดอัดต่ำกว่า
3. ทรงกลม (spheres) เตรียมได้หลายวิธี เช่น การหยดเจลของวัสดุผ่านน้ำมัน การคลึงส่วนผสมเปียกจากการอัดรีดด้วยภาชนะหมุนเพื่อให้ได้เป็นทรงกลม เป็นต้น
4. แกรนูล (granules) เตรียมโดยการบดตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนำมาร้อนผ่านตะแกรงเพื่อคัดขนาด (sieve) ให้ได้ขนาดอนุภาคตามต้องการ
5. รวงผึ้ง (monolith) นิยมใช้ในด้านการกำจัดมลพิษทางอากาศ เช่น ท่อไอเสียรถยนต์ ใช้วัสดุจำพวกเซรามิกทนความร้อนสูง ภายในมีช่องขนาดเล็กจำนวนมากมีลักษณะคล้ายรังผึ้ง เตรียมโดยใช้วิธีการเคลือบล้าง (washcoating) ตัวรองรับและโลหะกัมมันต์ภายในช่องเหล่านั้น



รูปที่ 2.7 รูปแบบตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูป ก) แบบเม็ด ข) รวงผึ้ง ค) แบบแท่ง ง) แบบทรงกลม [23]

ตารางที่ 2.12 ชนิดของรูปร่างตัวเร่งปฏิกิริยาและการประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ [22]

รูปร่าง	ขนาด (มิลลิเมตร)	ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์
เม็ด	เส้นผ่านศูนย์กลาง 3 ถึง 15 ความสูง 3 ถึง 30	เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง
แท่ง	เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 ถึง 50 ความยาว 3 ถึง 30	เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง
ทรงกลม	เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 ถึง 10	เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไคซ์เบต
แกรนูล	เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 ถึง 20	เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง

2.6.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแท่งด้วยการอัดรีด (Extrusion)

โดยทั่วไปการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย 3 ส่วน ได้แก่

ส่วนที่ 1 เป็นการเตรียมของผสมเปียก โดยการผสมสารตั้งต้นที่ต้องการใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าด้วยกันในสภาพที่ยังแห้งอยู่ (dry mixing) จากนั้นเติมของเหลวในปริมาณที่เหมาะสมลงไปและกวนผสมให้เข้ากัน การใช้ของเหลวที่มีความหนืดเหมาะสมจะช่วยเคลือบอนุภาคและช่วยลดการรวมกลุ่มกันได้

ส่วนที่ 2 เป็นการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดรีด โดยใช้หลักการดันให้ของผสมเปียกที่เตรียมได้เคลื่อนผ่านหน้าไดที่มีขนาดรูและรูปร่างหน้าตัดที่เหมาะสม การอัดควรใช้ความดันต่ำ เนื่องจากความดันที่สูงเกินไปจะทำให้ของเหลวแยกตัวออกจากของแข็ง ทำให้เกิดการเสียรูปของส่วนที่ถูกอัดรีด

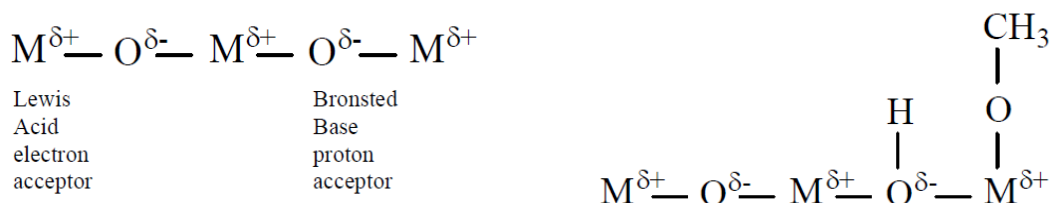
ส่วนที่ 3 เป็นขั้นตอนเสร็จสิ้น โดยของผสมเปียกที่ทำการอัดรีดออกมายังไม่แข็งตัวจึงต้องนำไปอบแห้งเพื่อไล่ของเหลวออก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัดเป็นแท่งจะหดตัวเล็กน้อย จากนั้นทำการเผาเพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งาน ความร้อนจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ขึ้นรูปแล้วมีความแข็งขึ้น เนื่องจากแต่ละอนุภาคเกิดพันธะเชื่อมกัน

เครื่องปฏิกรณ์ที่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขึ้นรูป เช่น เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง ซึ่งเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ได้กับสารตั้งต้นที่มีสถานะแก๊สและของเหลว ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขึ้นรูปเพื่อให้มีช่องว่างระหว่างอนุภาคให้สารไหลผ่านได้ อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นผงหรือละเอียดเกินไปไม่เหมาะสมสำหรับเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ เนื่องจากก่อให้เกิดความดันสูญเสียภายในเครื่องปฏิกรณ์ นอกจากนี้ การทดลองในระดับห้องปฏิบัติการจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งขนาดเล็ก เนื่องจากใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ควบคุมการถ่ายโอนมวลและความร้อนได้ง่าย ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็กและมีความสูงของเบตน้อยเพื่อลดข้อจำกัดด้านการแพร่ของสาร [23]

2.7 การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

จากปัญหาของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ จึงได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลแทนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ เพื่อลดขั้นตอนการผลิตและค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสีย ลดปัญหาการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาในผลิตภัณฑ์ จึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์สูง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์สามารถนำมากรองหรือตกตะกอนแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้โดยง่ายเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งถือเป็นข้อได้เปรียบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จึงเป็นหนทางหนึ่งในการลดพลังงานและต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอล อย่างไรก็ตาม ปัญหาหลักของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์คือ มีข้อจำกัดการถ่ายโอนมวลสารของโมเลกุลกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์มายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทางหนึ่งในการแก้ปัญหาข้อจำกัดการถ่ายโอนมวลสารในการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ การใช้ตัวทำละลายร่วม เพื่อช่วยในการส่งเสริมให้เกิดการผสมเข้ากันระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์มากขึ้น [24, 25] ตัวอย่างตัวทำละลายร่วม เช่น เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran: THF) ไดเมทิลซัลไฟด์ (dimethyl sulfoxide: DMSO) นอร์มอลเฮกเซน เอทานอล และเมทิลเอสเทอร์ ถูกนำมาใช้เป็นตัวทำละลายร่วมในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบวิวิธพันธุ์

นักวิจัยจำนวนมากศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ เช่น แคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และสตรอนเทียมออกไซด์ (SrO) เป็นต้น ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับหลายปัจจัย อาทิ พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ โครงสร้างของโลหะออกไซด์ถูกสร้างขึ้นจากไอออนบวกของโลหะ ซึ่งเป็นตำแหน่งรับอิเล็กตรอน (electron acceptors) และไอออนลบของออกซิเจน เป็นตำแหน่งรับโปรตอน (proton acceptors) ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เมทานอลจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพันธะออกซิเจนและไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิลจะแตกออกจากกันเป็นไอออนบวกของไฮโดรเจน (H^+) และเมทอกไซด์ไอออน (CH_3O^-) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 จากนั้น เมทอกไซด์ไอออนทำปฏิกิริยากับโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์เพื่อเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ [26, 27].



รูปที่ 2.8 โครงสร้างพื้นผิวของโลหะออกไซด์ [27]

จากการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ CaO MgO และ SrO พบว่า ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงตามความแรงเบส $MgO < CaO < SrO$ ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SrO จะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูง แต่มีข้อด้อยเรื่องการนำมาใช้ซ้ำ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถละลายได้ดีในเมทานอล [26]

แคลเซียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับการผลิตไบโอดีเซล นอกจากนี้มีความแรงเบสสูง มีค่าการละลายในเมทานอลต่ำ ข้อดีของการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ คือ มีราคาถูก สามารถหาได้ง่ายจากธรรมชาติและเศษวัสดุดิบเหลือใช้ เช่น หินปูน เปลือกหอย เปลือกไข่ เป็นต้น

ตารางที่ 2.13 การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของแคลเซียมออกไซด์ในแต่ละแหล่ง [26, 28]

แหล่งวัตถุดิบ	ภาวะทำปฏิกิริยา	ร้อยละ FAME
CaO เกรตการค้า	ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 wt% เมทานอลต่อน้ำมันดอกทานตะวัน 13:1 อุณหภูมิ 333 เคลวิน 1.5 ชั่วโมง	มากกว่า 90
เปลือกหอยตลับ	ตัวเร่งปฏิกิริยา 8 wt% เมทานอลต่อน้ำมันใช้แล้ว 18:1 อุณหภูมิ 338 เคลวิน 3 ชั่วโมง	95.84
เปลือกปูทะเล	ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt% เมทานอลต่อน้ำมันปาล์มโอเลอิน 14:1 อุณหภูมิ 338 เคลวิน 2.5 ชั่วโมง	98
เปลือกไข่	ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% เมทานอลต่อน้ำมันปาล์มโอเลอิน 18:1 อุณหภูมิ 333 เคลวิน 2 ชั่วโมง	มากกว่า 90
โดโลไมต์	ตัวเร่งปฏิกิริยา 6 wt% เมทานอลต่อน้ำมันเมล็ดในปาล์ม 30:1 อุณหภูมิ 333 เคลวิน 3 ชั่วโมง	98

อย่างไรก็ตาม เมื่อกลิเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีปริมาณมากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลได้เป็นแคลเซียมกลีเซอรอออกไซด์ ซึ่งส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากพื้นที่ผิวและความแรงเบสของแคลเซียมกลีเซอรอออกไซด์ต่ำกว่าแคลเซียมออกไซด์ [29] ดังแสดงในตารางที่ 2.14 นอกจากนี้แคลเซียมกลีเซอรอออกไซด์ยังมีความสามารถในการละลายได้ในเมทานอลสูง ทำให้เกิดปัญหาการชะล้างโลหะกัมมันต์ลงในผลิตภัณฑ์ ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ลดลง

ตารางที่ 2.14 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในแต่ละเฟส [29]

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	ความแรงเบส
แคลเซียมออกไซด์	13	$15 < H_+ < 18.4$
แคลเซียมเมทอกไซด์	44	$15 < H_+ < 18.4$
แคลเซียมกลีเซอรอกไซด์	1	$9.3 < H_+ < 15.0$

นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงเฟสของแคลเซียมออกไซด์ไปเป็นแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์ไม่เพียงแต่ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันลดลง แต่ยังมีผลต่อการดำเนินปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ด้วย เนื่องจากแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์เป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดการอุดตันภายในเครื่องปฏิกรณ์ [30]

จากปัญหาการชะล้างของโลหะกัมมันต์และการแปรสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้มีการพัฒนาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม เช่น โลหะออกไซด์ผสมของแคลเซียมและแมกนีเซียมออกไซด์ (CaO-MgO) จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ผสมแคลเซียมแมกนีเซียม (Ca-Mg) ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารวพิษสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน พบว่าให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 90 แต่เมื่อเปรียบเทียบกับร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาดังแคลเซียมออกไซด์แล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม Ca-Mg ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำกว่า เมื่อทำการทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม Ca-Mg พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์ลดลงอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ผสม Ca-Mg ลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

ตารางที่ 2.15 สัดส่วนอะตอมของแคลเซียมต่อแมกนีเซียมก่อนและหลังการเร่งปฏิกิริยา [31]

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สัดส่วนอะตอมของแคลเซียมต่อแมกนีเซียม	
	ตามทฤษฎี	การทดลอง
ก่อนทำปฏิกิริยา	0.50	0.56
หลังทำปฏิกิริยาครั้งที่ 1	-	0.45
หลังทำปฏิกิริยาครั้งที่ 5	-	0.37

จากตารางที่ 2.15 แสดงสัดส่วนอะตอมของแคลเซียมต่อแมกนีเซียมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมตั้งแต่ก่อนทำปฏิกิริยาจนถึงการนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาซ้ำ 5 ครั้ง พบว่าสัดส่วนอะตอมลดลงเพียงเล็กน้อย เนื่องจากเกิดการชะล้างโลหะกัมมันต์ด้วยเมทานอลในระหว่างการทำปฏิกิริยา

ดังนั้น การชะล้างของโลหะกัมมันต์เพียงเล็กน้อย จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมยังคงมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดี ซึ่งข้อดีของการใช้โลหะออกไซด์ผสมก็คือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากกว่าการใช้โลหะออกไซด์ปกตินั่นเอง

จากงานวิจัยก่อนหน้า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม Ca-Mg ถูกเตรียมด้วยสารเคมีและมีขั้นตอนการเตรียมที่ค่อนข้างซับซ้อน ดังนั้น จึงได้มีการคัดสรรแหล่งวัตถุดิบธรรมชาติที่มีองค์ประกอบของแคลเซียมและแมกนีเซียมมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นั่นก็คือโดโลไมต์ โดยโดโลไมต์เป็นแร่ธรรมชาติที่หาได้ง่ายและมีราคาถูก มีองค์ประกอบหลักเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตและแมกนีเซียมคาร์บอเนต สูตรทางเคมี คือ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สารประกอบคาร์บอเนตจะเปลี่ยนไปเป็นแคลเซียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีความสามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดี ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงกว่าร้อยละ 90 [32-34] จากการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของโดโลไมต์เทียบกับแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอย พบว่าโดโลไมต์และแคลเซียมออกไซด์ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 98.6 และ 99.1 ตามลำดับ ถึงแม้ว่าผลได้เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาด้วยโดโลไมต์มีค่าต่ำกว่าการเร่งปฏิกิริยาด้วยแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอย แต่โดโลไมต์มีความสามารถในการใช้ซ้ำสูงกว่าแคลเซียมออกไซด์ โดยผลได้เมทิลเอสเทอร์หลังจากการใช้ซ้ำมีค่าสูงกว่าร้อยละ 90 ในขณะที่ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาจากแคลเซียมออกไซด์ลดลงอย่างรวดเร็วเหลือเพียงร้อยละ 75 เท่านั้น [34]

จากความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการนำมาใช้ซ้ำของโดโลไมต์ ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจในการนำโดโลไมต์มาใช้เป็นวัตถุดิบในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อช่วยลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลในอุตสาหกรรมต่อไป

2.8 โดโลไมต์

โดโลไมต์เป็นแร่ชนิดหนึ่งที่สามารถพบได้ในธรรมชาติ มีองค์ประกอบหลักเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตและแมกนีเซียมคาร์บอเนต มีสูตรทางเคมี คือ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ เป็นแร่ที่เกิดจากการเกิดผสมกันระหว่างแคลไซต์ (CaCO_3) กับแมกนีเซียมคาร์บอเนต (MgCO_3) มีผลึกอยู่ในรูปรวมโบฮีตรอน ปริมาณของแคลเซียมและแมกนีเซียมจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับแหล่งที่พบ ซึ่งอาจมีธาตุบางชนิดเจือปนเล็กน้อย ธาตุที่มักพบเจือปนในโดโลไมต์ ได้แก่ เหล็ก (Fe) แมงกานีส (Mn) โคบอล (Co) ตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) โดโลไมต์มีลักษณะทั่วไปคล้ายแคลไซต์ จะต่างกันเล็กน้อยตรงที่โดโลไมต์ไม่ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกเจือจางรุนแรงนัก การกำเนิดของโดโลไมต์ยังไม่เป็นที่แน่ชัด โดยคาดว่า

เกิดจากสองสาเหตุ คือ เกิดจากอะตอมของแคลเซียมถูกแทนที่ด้วยอะตอมของแมกนีเซียม ในขณะที่ตะกอนคาร์บอเนตอยู่ในกระบวนการกลายเป็นหิน ทำให้เกิดเป็นผลึกของโดโลไมต์ อีกสาเหตุหนึ่งอาจเกิดจากอะตอมแมกนีเซียมเข้าแทนที่อะตอมของแคลเซียม จากนั้นผลึกแข็งตัวกลายเป็นแมกนีเซียมคาร์บอเนตในกระบวนการโดโลไมเซชัน (dolomitization) เกิดเป็นโดโลไมต์ขึ้น

2.8.1 สมบัติทางกายภาพของโดโลไมต์

โดโลไมต์มักพบในรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนผิวหน้าผลึกมักจะโค้ง บางครั้งอาจพบเป็นเม็ดหยายๆ ไปจนกระทั่งเม็ดเล็กๆ เกาะกันแน่น โครงสร้างผลึกมีได้ตั้งแต่เป็นรูปผลึกไปจนถึงอสังฐาน สีของโดโลไมต์มีตั้งแต่ ไม่มีสี สีขาว สีชมพู สีเขียว สีเทา สีน้ำตาล ไปจนกระทั่งสีดำ มีลักษณะมันวาวคล้ายแก้วหรือในบางครั้งคล้ายไข่มุก มีลักษณะโปร่งแสง ความแข็งประมาณ 3.5 ถึง 4 ค่าความถ่วงจำเพาะ 2.85 เนื้อแร่มีทั้งโปร่งใสและโปร่งแสง ส่วนประกอบของโดโลไมต์ตามทฤษฎีนั้นจะมีแคลเซียมคาร์บอเนตร้อยละ 54 และแมกนีเซียมคาร์บอเนตร้อยละ 46 หรือแมกนีเซียมออกไซด์ร้อยละ 21.7 แคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 30.4 และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 47.9 [35]

2.8.2 แหล่งที่พบแร่โดโลไมต์ในประเทศไทย

ในประเทศไทย โดโลไมต์มักเกิดอยู่ใกล้เคียงภูเขาหินปูนเกิดเป็นชั้นหินปูนโดโลไมต์ (Dolomitic limestone) หรือพบในสายแร่ตะกั่ว หรือสายแร่สังกะสีที่ตัดผ่านหินปูน แร่โดโลไมต์พบได้ในหลายจังหวัดของประเทศ [36] เช่น

จังหวัดกาญจนบุรี	อำเภอทองผาภูมิ อำเภอไทรโยค อำเภอท่าม่วง อำเภอเมือง
จังหวัดชลบุรี	เกาะสีชัง
จังหวัดสงขลา	เขารักเกียรติ อำเภอรัตนภูมิ
จังหวัดสุราษฎร์ธานี	อำเภอดอนสัก
จังหวัดเพชรบูรณ์	อำเภอวิเชียรบุรี

2.8.3 ประโยชน์ของแร่โดโลไมต์ต่อวงการอุตสาหกรรมทั่วไป

1. ใช้ในอุตสาหกรรมกระจกแก้ว
2. ใช้ในธุรกิจก่อสร้าง ทำปูนซีเมนต์ กระเบื้อง
3. ทำวัสดุทนไฟ เช่น บุเตาถลุงเหล็ก
4. ใช้ประโยชน์ในกระบวนการทำกระดาษ
5. ใส่ในบ่อกัก ช่วยด้านการเปลี่ยนค่าพีเอชในน้ำ ช่วยให้กึ่งลอคคราบเร็ว
6. ทำเครื่องปั้นดินเผา ตุ๊กตาเซรามิก

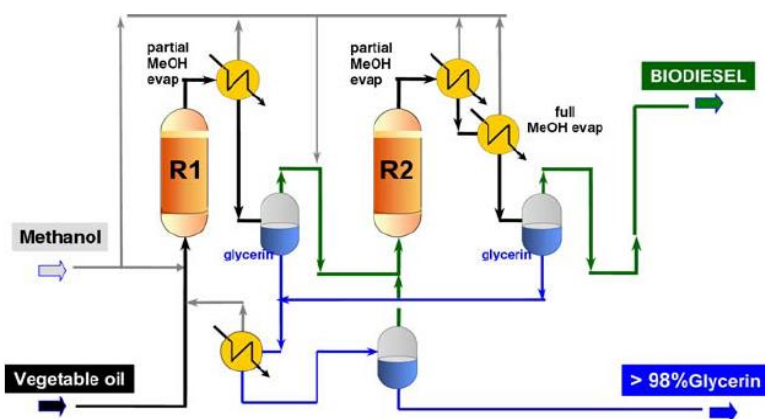
2.9 การพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบวิถีพันธุ์

การออกแบบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนับเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งเสริมการเพิ่มกำลังการผลิตในอุตสาหกรรมไบโอดีเซล กระบวนการแบบแบดซ์ เป็นการผลิตไบโอดีเซลกระบวนการหนึ่งที่ได้รับ ความนิยม เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ดำเนินการได้ง่ายโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน สามารถผลิตผลได้เมทิลเอสเทอร์ที่สูงภายใต้ภาวะการกวนแบบต่อเนื่อง เพื่อให้ น้ำมัน เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกันอย่างทั่วถึง อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้พบข้อจำกัดของความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารระหว่างน้ำมันและเมทานอล จากการศึกษาภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย แต่เมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูงกว่าจุดเดือดของเมทานอล (มากกว่า 65 องศาเซลเซียส) ร้อยละผลได้เมทิลเอสเทอร์กลับลดลง เนื่องจากเมทานอลระเหยกลายเป็นไอทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างเฟสของเมทานอล น้ำมัน และตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดการต้านทานการถ่ายโอนมวลสารระหว่างสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจึงลดลง [28]

กระบวนการแบบแบดซ์โดยการใช้คลื่นอัลตราโซนิคส์เป็นเครื่องมือที่ช่วยเพิ่มการถ่ายโอนมวลสารระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์สำหรับใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาวิถีพันธุ์แบบของเหลว-ของเหลว ข้อดีของการใช้อัลตราโซนิคส์ คือ ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงกว่าวิธีการแบบปั่นกวน [37] นอกจากนี้ยังใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย สามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตาม กระบวนการแบบแบดซ์ยังมีข้อด้อยด้านประสิทธิภาพการผลิตต่ำ เนื่องจากการเปิด-ปิดระบบทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายและสูญเสียเวลาในการดำเนินการ หากต้องการเพิ่มกำลังการผลิตไบโอดีเซล จำเป็นต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดใหญ่

จึงได้มีการพัฒนาการเร่งปฏิกิริยาวิถีพันธุ์ให้เป็นแบบต่อเนื่อง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและลดต้นทุนในการผลิต ไม่ว่าจะเป็นการผลิตในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตหนึ่ง แบบเบตหยด (trickle-bed) หรือกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แก๊ส-ของเหลว โดยใช้รูปแบบการไหลทั้งแบบไหลสวนทางและไหลไปทางเดียวกัน [38-41] ปัจจัยสำคัญของกระบวนการเหล่านี้คือ มีอัตราการทำปฏิกิริยาสูง สามารถผลิตไบโอดีเซลได้แบบต่อเนื่อง ช่วยลดขั้นตอนการทำความสะดวก และสามารถแยกสารผลิตภัณฑ์ออกจากสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย โดยภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องของเครื่องปฏิกรณ์นี้มีร้อยละการเปลี่ยน (conversion) สูงถึงร้อยละ 93 ถึง 96 นอกจากนี้ กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แก๊ส-ของเหลวสามารถลดปัญหาความไม่เข้ากันของน้ำมันและแอลกอฮอล์ได้ เนื่องจากไม่มีปัญหาด้านการถ่ายโอนมวลสารระหว่างเฟสของของเหลวและแก๊ส ทำให้ส่งเสริมการทำปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น

การพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลอย่างต่อเนื่องด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบบต่อเนื่อง ยังคงมีการศึกษาและพัฒนาอย่างต่อเนื่องแต่ยังไม่เป็นที่แพร่หลายในอุตสาหกรรม เนื่องจากการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ และกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องจำเป็นต้องใช้การลงทุนสูง แต่อย่างไรก็ตาม กระบวนการ Esterfip-H (รูปที่ 2.10) เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์ในระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์กระบวนการแรก ที่มีความสามารถในการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่าร้อยละ 98 [42]



รูปที่ 2.9 แผนผังอย่างคร่าวๆของกระบวนการ Esterfip-H สำหรับการผลิตไบโอดีเซล [42]

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Gandia และคณะ [20] ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ น้ำมันดอกทานตะวัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์โซเดียมไฮดรอกไซด์บนตัวรองรับอะลูมินาเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์แบบเอกพันธุ์ โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์ ภายใต้ภาวะอุณหภูมิ 323 เคลวิน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันตั้งแต่ 6:1 ถึง 48:1 จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันและเวลาการทำปฏิกิริยา เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทั้งการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ แต่การ เร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน และเวลาในการทำ ปฏิกิริยาสูงกว่าการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ โดยการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ให้ค่าการเปลี่ยน (conversion) ร้อยละ 82 ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 0.23 โดยน้ำหนัก เวลาในการทำปฏิกิริยา 90 นาที ในขณะที่การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ให้ค่าการเปลี่ยนร้อยละ 82 ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน 24:1 ปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยาร้อยละ 0.4 โดยน้ำหนัก เวลาในการทำปฏิกิริยา 7 ชั่วโมง 30 นาที

Promarak และคณะ [24] ทำการผลิตไบโอดีเซลโดยการใช้เปลือกหอยขมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการใช้ตัวทำละลายร่วม ได้แก่ อะซิโตน 1-โพรพานอล 2-โพรพานอล เตตระไฮโดรฟูแรน เอทานอล และเอทิลีนไกลคอล ดำเนินการโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่ประกอบด้วยขวดสามคอต่อกับเครื่องควบแน่นและเทอร์โมคัปเปิล ภายในบรรจุด้วยเมทานอลและน้ำมันปาล์มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และตัวทำละลายร่วมร้อยละ 10 โดยปริมาตร อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันร่วมกับการใช้ตัวทำละลายร่วมเตตระไฮโดรฟูแรนให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงที่สุดโดยเรียงลำดับจาก เตตระไฮโดรฟูแรน>1-โพรพานอล>2-โพรพานอล>อะซิโตน>เอทานอล>เอทิลีนไกลคอล ตามลำดับ จากค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์พบว่า เมื่อความเข้มข้นของตัวทำละลายเพิ่มขึ้นทำให้ได้ผลได้เมทิลเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากตัวทำละลายที่มีขั้วสูงจะละลายได้ดีในเมทานอลแต่ละลายได้ไม่ดีในน้ำมัน ทำให้สารผสมเข้ากันได้ไม่ดี นอกจากนี้ เมื่อเปรียบเทียบค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในกรณีที่ไม่เติมตัวทำละลายร่วมกับการเติมตัวทำละลายร่วมเตตระไฮโดรฟูแรน พบว่าผลได้เมทิลเอสเทอร์จากการใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วมสูงถึงร้อยละ 95.9 ในขณะที่กรณีที่ไม่เติมตัวทำละลายมีผลได้เมทิลเอสเทอร์เพียงร้อยละ 63.49 เท่านั้น

Xie และคณะ [25] ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ผสมกับโลหะแอลคาไลน์เอิร์ธ ที่ได้จากสารละลายแอลคาไลน์เอิร์ธไนเตรต ได้แก่ สตรอนเทียมไนเตรต ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) แบเรียมไนเตรต ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) แมกนีเซียมไนเตรต ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) และแคลเซียมไนเตรต ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) โดยการใช้วิธีอิมเพรกเนชัน เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาประกอบด้วยขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร ต่อกับเครื่องควบแน่นและแท่นปั่นกวนแม่เหล็ก ภายในขวดก้นกลมบรรจุด้วยน้ำมันถั่วเหลือง 10 กรัม เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยาผลจากการทำปฏิกิริยาพบว่า $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnO}$ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ที่ภาวะการทำปฏิกิริยาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน 12:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง ให้ค่าการเปลี่ยนสูงถึงร้อยละ 94.7 นอกจากนี้ คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยการเติมตัวทำละลายร่วม ได้แก่ เตตระไฮโดรฟูแรน ไดเมทิลซัลโฟ และนอร์มอลเฮกเซน เพื่อช่วยเพิ่มการผสมเข้ากันระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอล โดยผสมตัวทำละลายร่วมปริมาตร 5 มิลลิลิตรลงในขวดก้นกลม จากนั้นทดลองโดยใช้ภาวะการทำปฏิกิริยาข้างต้น ผลการทดลองพบว่าเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วมที่ดีที่สุด โดยให้ค่าการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 96.8

Begum และคณะ [28] ศึกษาการใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาเปลือกหอยตลับ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์สำหรับทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันใช้แล้วกับเมทานอล ภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันใช้แล้วเท่ากับ 18:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ซึ่งให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 95.84 นอกจากนี้ คณะผู้วิจัยยังพบว่า การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 65 องศาเซลเซียส ค่าผลได้เมทิลเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากเมทานอลระเหยกลายเป็นไอ ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างเฟสของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดการต้านทานการถ่ายโอนมวลสารระหว่างสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น

Kouzu และคณะ [29] ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์ ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ โดยคณะผู้วิจัยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากการเผาหินปูนในบรรยากาศฮีเลียม ที่อุณหภูมิ 1,173 เคลวิน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมเมทอกไซด์และแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์แช่ในเมทานอลและกลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ 333 เคลวิน ตามลำดับ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเพื่อเก็บข้อมูลที่ได้เป็นข้อมูลอ้างอิง ในการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ผู้วิจัยได้ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ที่ภายในประกอบด้วยเมทานอล 50 มิลลิลิตร น้ำมันถั่วเหลือง 100 มิลลิลิตร ภายใต้การปั่นกวน 500 รอบต่อนาที ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 30 นาที ผู้วิจัยทำการเก็บตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทำปฏิกิริยา จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) พบว่าไม่ปรากฏฟิสิกของแคลเซียมเมทอกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ปรากฏฟิสิกของแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์จากการศึกษาทำให้ทราบว่า แคลเซียมออกไซด์มีการเปลี่ยนเฟสไปเป็นแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา จากผลของการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เปลี่ยนไปเป็นแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์ เนื่องจากแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์มีพื้นที่ผิวและความแรงของเบสต่ำกว่าแคลเซียมออกไซด์นั่นเอง

Kouzu และคณะ [30] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์นำร่อง (pilot reactor) ชนิดเบดนิ่งที่ภายในบรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาค 1 ถึง 1.7 มิลลิเมตร และ 2.8 ถึง 4 มิลลิเมตร ที่ได้จากการเผาหินปูนที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส น้ำมันเมล็ดเรพและเมทานอลจะถูกผสมกันและให้ความร้อนในถังกวนด้านนอก จากนั้นใช้ปั๊มป้อนสารตั้งต้นเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทางด้านล่างด้วยอัตราการไหลสูง และออกจากเครื่องปฏิกรณ์ทางด้านบนซึ่งจะมีตะแกรง

กรองตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ให้หลุดออกไปนอกคอลัมน์ของเครื่องปฏิกรณ์ ของผสมจากปฏิกิริยาจะไหลวนกลับไปยังถังกวนด้านนอกและถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์อีกครั้ง ในระหว่างการดำเนินปฏิกิริยา คณะผู้วิจัยพบการแตกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการอุดตันบริเวณตะแกรงด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ นอกจากนี้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลงด้วย จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค XRD พบการแปรสภาพของแคลเซียมออกไซด์ไปเป็นแคลเซียมกลีเซอรอไซด์ ซึ่งเป็นสาเหตุที่สำคัญที่ทำให้เครื่องปฏิกรณ์เกิดการอุดตันและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง คณะผู้วิจัยจึงได้แก้ปัญหาโดยการใช้น้ำแกมมันต์ (activated carbon) ผสมกับอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ พบว่าสามารถลดปัญหาการอุดตันของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ แต่ไม่สามารถแก้ปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

Taufiq-Yap และคณะ [31] ทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ผสม Ca-Mg ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันต้นสบู่ดำกับเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง เพื่อปรับปรุงสมบัติและการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ โดยคณะผู้วิจัยได้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของโลหะออกไซด์ผสม Ca-Mg พบว่าผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 90 แต่เมื่อเปรียบเทียบกับร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม Ca-Mg ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำกว่าการเร่งปฏิกิริยาด้วยแคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 6 และเมื่อทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์ลดลงอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ผสม Ca-Mg ลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

Buasri และคณะ [32] ศึกษาการใช้แคลเซียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์จากโดโลไมต์ธรรมชาติสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันต้นสบู่ดำกับเมทานอลด้วยความร้อนจากคลื่นไมโครเวฟ แคลเซียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์เตรียมได้จากการนำโดโลไมต์ธรรมชาติมาบดและกรองผ่านตะแกรงขนาด 325 ถึง 400 เมช แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส อัตราความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 7 ชั่วโมง จากนั้นนำมาเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากแก้วขนาด 500 มิลลิลิตร เชื่อมต่อกับเครื่องควบแน่นและเครื่องปั่นกววนที่วางไว้ในตู้อบไมโครเวฟ ภายในเครื่องปฏิกรณ์แก้วบรรจุด้วยน้ำมันต้นสบู่ดำ 100 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยา และเมทานอล จากการทดลองพบว่าโดโลไมต์สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดี โดยให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 95.88 ภายใต้ภาวะทำปฏิกิริยา 4 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน 18:1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก

Correia และคณะ [33] ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันคาโนลาและน้ำมันดอกทานตะวันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโดโลไมต์ ดำเนินการโดยใช้ขวดสามคอต่อกับเครื่องควบแน่น

และแท่นปั่นกวนแม่เหล็ก ภายในเครื่องปฏิกรณ์บรรจุน้ำมันพืช 60 มิลลิลิตร อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1 9:1 และ 12:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโพลีไมด์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปริมาณร้อยละ 1 ถึง 3 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยโพลีไมด์ พบว่า สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันคาโนลาได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 98.11 ภายใต้ภาวะการทดลองอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ในขณะที่น้ำมันดอกทานตะวันให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 96.52 ภายใต้ภาวะการทดลองอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 9:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

Ngamcharussrivichai และคณะ [34] ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จากหินโพลีไมด์ธรรมชาติเทียบกับเปลือกหอย เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเผาโพลีไมด์และเปลือกหอยที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราความร้อน 3 องศาเซลเซียสต่อนาที ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่ประกอบด้วยขวดสามคอเชื่อมต่อกับเครื่องควบแน่น แท่นปั่นกวนแม่เหล็กและเทอร์โมมิเตอร์ ภายในเครื่องปฏิกรณ์บรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.6 กรัม น้ำมันปาล์ม 10 กรัม อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 ภายใต้ภาวะทำปฏิกิริยาอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าโพลีไมด์และแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 98.6 และ 99.1 ตามลำดับ ถึงแม้ว่าผลได้เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาจากโพลีไมด์จะมีค่าต่ำกว่าแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอย แต่โพลีไมด์มีความสามารถในการนำมาใช้ซ้ำสูงกว่าแคลเซียมออกไซด์ โดยร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของโพลีไมด์หลังจากการใช้ซ้ำมีค่าสูงกว่าร้อยละ 90 ในขณะที่ร้อยละเมทิลเอสเทอร์จากการเร่งปฏิกิริยาด้วยแคลเซียมออกไซด์ลดลงอย่างรวดเร็วเหลือเพียงร้อยละ 75 เท่านั้น

Chen และคณะ [37] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยคลื่นอัลตราโซนิคส์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากเปลือกไข่นกกระจอกเทศ โดยศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ซึ่งประกอบด้วยขวดสามคอที่เชื่อมต่อกับเครื่องควบแน่นและเทอร์โมมิเตอร์ ภายในขวดสามคอประกอบด้วยน้ำมันปาล์ม 30 กรัม อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 3:1 ถึง 15:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 ถึง 10 โดยน้ำหนัก เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ถึง 3 ชั่วโมง ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างระบบที่ใช้การปั่นกวนและใช้คลื่นอัลตราโซนิคส์ จากผลการทดลองพบว่าการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ในระบบการใช้คลื่นอัลตราโซนิคส์ ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงกว่าระบบแบบปั่นกวน โดยมีผลได้เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 92.7 ภายใต้ภาวะการทำปฏิกิริยา 60 องศา

เซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 9:1 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง

Behzadi และ Farid [38] ได้ออกแบบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แก๊ส-ของเหลว คณะผู้วิจัยกล่าวว่าปัจจัยสำคัญของกระบวนการนี้คือมีอัตราการทำปฏิกิริยาสูง สามารถผลิตไบโอดีเซลได้แบบต่อเนื่อง ช่วยลดขั้นตอนการทำความสะอาดและการแยกสารผลิตภัณฑ์ออกจากสารตั้งต้น เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์มีอุปกรณ์แยกกลีเซอรอลออกจากไบโอดีเซลระบบในเครื่องปฏิกรณ์เป็นการไหลแบบสวนทางกันระหว่างน้ำมันและไอเมทานอล โดยน้ำมันจะถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง 130 ถึง 150 องศาเซลเซียส แล้วถูกป้อนสารด้วยปั๊มความดันสูงเพื่อสเปรย์น้ำมันทางด้านบนลงในเครื่องปฏิกรณ์ ละลายตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอลที่ถังด้านบนแล้วจึงป้อนเข้าทางด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้ปั๊มแบบบริดท้อ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าจุดเดือดของเมทานอลแต่มีค่าไม่เกิน 100 องศาเซลเซียส เมทานอลที่มากเกินไปจะถูกแยกออกไปควบแน่นและถูกนำกลับมาใช้ใหม่ โดยภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ มีค่าการเปลี่ยนสูงถึงร้อยละ 94 ถึง 96

Han และคณะ [39] ศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแก๊ส-ของเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KF/CaO กระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ที่ต่อกันเป็นแบบอนุกรม 3 เครื่องต่อกัน โดยเครื่องปฏิกรณ์แต่ละเครื่องประกอบด้วย 3 ส่วนแบ่งเป็นส่วนบน ส่วนกลางและส่วนล่าง ส่วนบนเป็นส่วนที่ใช้ในการควบแน่นไอเมทานอล ส่วนกลางเป็นส่วนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 เซนติเมตร ยาว 65 เซนติเมตร ภายในบรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนล่างเป็นส่วนที่ใช้ในการแยกกลีเซอรอล น้ำมันเมล็ดเรพและเมทานอลถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ด้วยรูปแบบการไหลแบบสวนทาง โดยเมทานอลถูกป้อนในส่วนล่างแล้วกลายเป็นไอไหลผ่านเบดตัวเร่งปฏิกิริยาสวนทางกับน้ำมันเมล็ดเรพที่ถูกป้อนจากทางด้านบน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 30:1 จากการทดลองพบว่า ภาวะที่เหมาะสมได้แก่การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ที่ความสูงเบด 50 เซนติเมตร ได้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 93.7

Son และ Kusakabe [40] ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันดอกทานตะวันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดหยด (trickle-bed reactor) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ โดยเครื่องปฏิกรณ์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 16 มิลลิเมตร ยาว 200 มิลลิเมตร น้ำมันดอกทานตะวันและเมทานอลถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ด้วยปั๊มลูกสูบแบบเข็ม (syringe pump) มีรูปแบบการไหลแบบสวนทางระหว่างเมทานอลที่ถูกป้อนทางด้านล่างแล้วกลายเป็นไอผ่านเบดตัวเร่งปฏิกิริยากับน้ำมันดอกทานตะวันที่ไหลจากทางด้านบน ไอของเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาจะถูกควบแน่นเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ จากการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดหยด ภาวะที่

เหมาะสมได้แก่การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส อัตราการไหลเมทานอล 4 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง อัตราการไหลน้ำมันดอกทานตะวัน 4.1 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง และความสูงเบด 12.5 เซนติเมตร ได้ผลได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 98

Ngamcharussrivichai และคณะ [41] ศึกษาผลของการขึ้นรูปโพลีไมด์เพื่อเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสสำหรับการผลิตไบโอดีเซล การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใช้วิธีการผสมเชิงกายภาพ โดยนำโพลีไมด์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ผสมกับองค์ประกอบที่เพิ่มความเข้ากันได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ และองค์ประกอบที่เพิ่มความแข็ง ได้แก่ อะลูมินา (Al_2O_3) และโซเดียมอะลูมิเนต ($NaAlO_2$) จากนั้นเติมน้ำกลั่นและกวนผสมจนได้ของผสมเป็ยกที่มีเนื้อเรียบเนียน นำไปขึ้นรูปเป็นสายขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องอัดรีดด้วยมือ (manual extruder) นำไปอบแห้งแล้วตัดตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความยาวประมาณ 5 มิลลิเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้สามารถใช้ทำทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอลแบบต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ผลผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้มีผลได้เมทิลเอสเทอร์ในช่วงร้อยละ 92 ถึง 96

Bournay และคณะ [42] ได้พัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ มีชื่อว่ากระบวนการ Esterfip-H ซึ่งเป็นกระบวนการแรกทีประสบความสำเร็จในการนำมาใช้เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์ในระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ระบบเครื่องปฏิกรณ์ประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง 2 ตัว ภายในบรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของซิงค์และอะลูมิเนียม ($ZnAl_2O_4$) สารตั้งต้นได้แก่ น้ำมันพืชและเมทานอลถูกป้อนแยกกันเข้าทางด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ โดยผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ตัวแรก (R1) ยังมีความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ไม่ตรงตามมาตรฐาน จึงต้องนำมาผ่านเครื่องปฏิกรณ์ตัวที่สอง (R2) เพื่อทำปฏิกิริยาเพิ่มเติม ระหว่างเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองตัวมีอุปกรณ์แยกกลีเซอรอลออก เพื่อช่วยขับสมดุลของปฏิกิริยาให้ดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลที่ผลิตได้จากกระบวนการมีความบริสุทธิ์สูงกว่าร้อยละ 98

ดังนั้น จากทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังได้กล่าวมาข้างต้น ผู้วิจัยในโครงการนี้จึงมีแนวคิดพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องผ่านการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เพื่อให้สามารถผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงได้แบบต่อเนื่อง โดยใช้โพลีไมด์ที่หาได้ง่ายในประเทศไทยและมีราคาถูกเป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคการผสมเชิงกายภาพ และมีการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดอนุภาคเหมาะสมสำหรับใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เพื่อลดความดันสูญเสียภายในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตอย่างต่อเนื่องของไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงด้วยกระบวนการที่ได้พัฒนาขึ้น

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงแบบต่อเนื่องผ่านการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ โดยการศึกษาการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากโดโลไมต์ธรรมชาติผสมกับสารประกอบแมกนีเซียม แคลเซียมและอะลูมิเนียม สำหรับเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล ศึกษาผลของตัวแปรดำเนินการและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดโลไมต์หลังใช้งานในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง

3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 วัตถุดิบและสารเคมีสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. โดโลไมต์เกรดการค้าจากจังหวัดสุราษฎร์ธานี โดยมีองค์ประกอบของธาตุออกไซด์ CaO 32.42, MgO 19.88, Al₂O₃ 0.12, SiO₂ 0.27 ร้อยละโดยน้ำหนัก
2. แมกนีเซียมออกไซด์ (magnesium oxide light (RFE, BP, Ph. Eur.) pure, pharma grade C, Panreac)
3. แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)₂, AR grade, QRëC)
4. อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (Al(OH)₃, Laboratory Rasayan)
5. โซเดียมอะลูมิเนต (NaAlO₂, SIGMA-ALDRICH)
6. น้ำกลั่น

3.1.2 วัตถุดิบและสารเคมีสำหรับการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

1. น้ำมันปาล์มโอเลอินจากเนื้อปาล์มผ่านกรรมวิธี ตรีลีลา ผลิตโดยบริษัทชุมพรอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด (มหาชน)
2. เมทานอล (Methanol, commercial grade, Zen point)
3. C₁₀ FAME จากบริษัทไทยโอลีโอเคมีคอล จำกัด
4. โซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส (Na₂SO₄, 99%, AR grade, QRëC)

3.1.3 วัตถุดิบและสารเคมีสำหรับวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล

1. เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (C₁₈H₃₆O₂, 99.5%, Synthesis grade, Fluka)
2. นอร์มอลเฮปเทน (n-C₇H₁₆, 99.8%, AR grade, Riedel-deHaën)
3. กลีเซอรอลบริสุทธิ์ (Glycerol, 99.5%, QRëC)

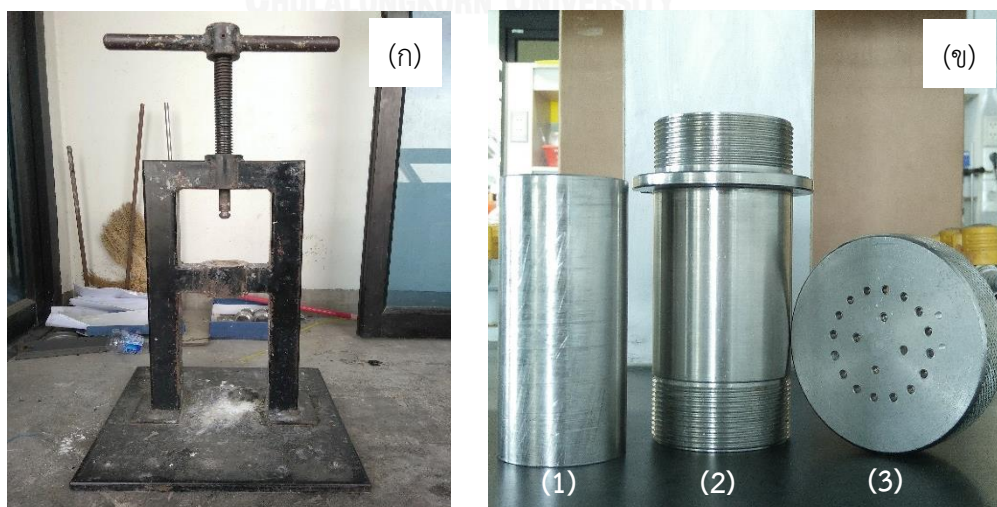
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ช้อนตักสาร (spatula)
2. เบ้ากระเบื้อง (crucible)
3. โถดูดความชื้น (desiccator)
4. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
5. เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ยี่ห้อ CARBOLITE รุ่น CWF 1100
6. เครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วยแท่นอัดขึ้นรูปและชิ้นส่วนอุปกรณ์ขึ้นรูปอีก 3 ชิ้น ได้แก่ (1) แท่นอัด (2) ครอบกั๊ต และ (3) หน้าไต ดังแสดงในรูปที่ 3.1

3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

1. หลอดหยด (dropper)
2. ปีกเกอร์ (beaker) ขนาด 100 มิลลิลิตร
3. ครอบกั๊ตยา (syringe)
4. ไชริงค์ฟิลเตอร์ (syringe filter)
5. ตู้อบไฟฟ้า (oven)
6. เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge)
7. เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporation)



รูปที่ 3.1 เครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) แท่นอัดขึ้นรูป (ข) ชิ้นส่วนอุปกรณ์อัดขึ้นรูป

3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย

3.3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อน (Thermogravimetric analyzer)

เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อน รุ่น Perkin Elmer ยี่ห้อ Pyris Diamond ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ใช้ในการวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา วิเคราะห์โดยใช้สารตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัม ช่วงอุณหภูมิวิเคราะห์ 40 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 8 องศาเซลเซียสต่อนาที ในบรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 3.2 เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อน ยี่ห้อ Pyris Diamond รุ่น Perkin Elmer

2. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer)

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 ADVANCE สำหรับใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ความเร็วสแกน (scan speed) 0.2 องศาต่อนาที มุมที่ใช้ในการทดสอบตั้งแต่ 10 ถึง 80 องศา



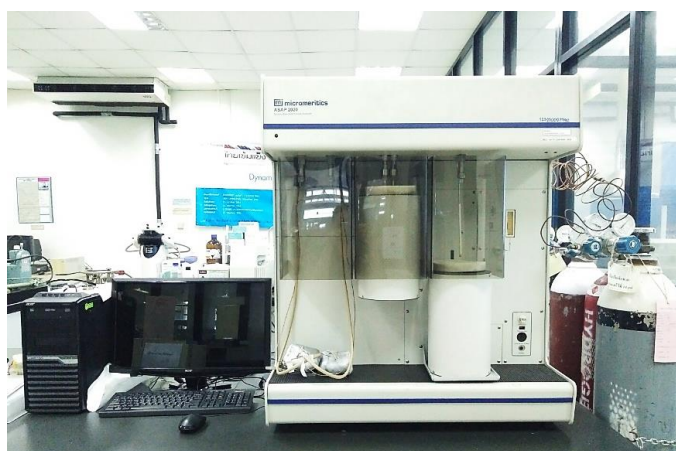
รูปที่ 3.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 ADVANCE

3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)
 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400 ใช้ในการ
 วิเคราะห์สัณฐาน (morphology) ของตัวเร่งปฏิกิริยาและโดโลไมต์ธรรมชาติ โดยใช้กำลังขยายตั้งแต่
 1,500 ถึง 20,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400

4. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area and porosity analyzer)
 รูปที่ 3.5 แสดงเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020
 ที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูป ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับและ
 การคายแก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ -195.82 องศาเซลเซียส โดยอาศัยหลักการวิธีของบีอีที
 (Brunauer-Emmett-Teller: BET) ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกไล่แก๊ส (degassed) ที่อุณหภูมิ 300 องศา
 เซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนทำการวิเคราะห์



รูปที่ 3.5 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020

3.3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์

รูปที่ 3.6 แสดงเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas chromatograph) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14B คอลัมน์แบบ capillary column ชนิด DB-WAX มีความยาว 30 เมตร ตัวตรวจวัดสัญญาณ เป็นชนิด flame ionization detector (FID) และระบบการฉีดเป็นแบบการฉีดด้วยมือ (manual injection) ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1

การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์จะใช้วิธีมาตรฐาน EN 14103 โดยการใช้เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (99.5%, Fluka) เป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) และใช้นอร์มอลเฮปเทน (99.8%, Riedel-deHaën) เป็นตัวทำละลาย



รูปที่ 3.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14B

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

ตัวแปร	ค่า
ความดันแก๊สพา (ฮีเลียม)	100 กิโลพาสคัล
ความดันของเมคอัพแก๊ส (ฮีเลียม)	50 กิโลพาสคัล
ความดันแก๊สไฮโดรเจนสำหรับการเผาไหม้	50 กิโลพาสคัล
ความดันอากาศสำหรับการเผาไหม้	25 กิโลพาสคัล
อุณหภูมิเครื่องตรวจวัด	250 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิส่วนที่สารถูกฉีดเข้าสู่เครื่อง	250 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์เริ่มต้น	110 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์สุดท้าย	230 องศาเซลเซียส
ปริมาตรสารตัวอย่างที่ถูกฉีด	0.2 ไมโครลิตร

3.3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล

3.3.3.1 การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล

การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอลใช้เครื่องลิควิดโครมาโทกราฟีสมรรถนะสูง (high-performance liquid chromatography) ยี่ห้อ Alltech รุ่น ELSD 2000ES โดยการเตรียมสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น ร้อยละ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1 โดยน้ำหนัก จากนั้นเตรียมสารละลายตัวอย่างร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก เพื่อวิเคราะห์เทียบกับกราฟของสารมาตรฐานกลีเซอรอล

3.3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอล [43]

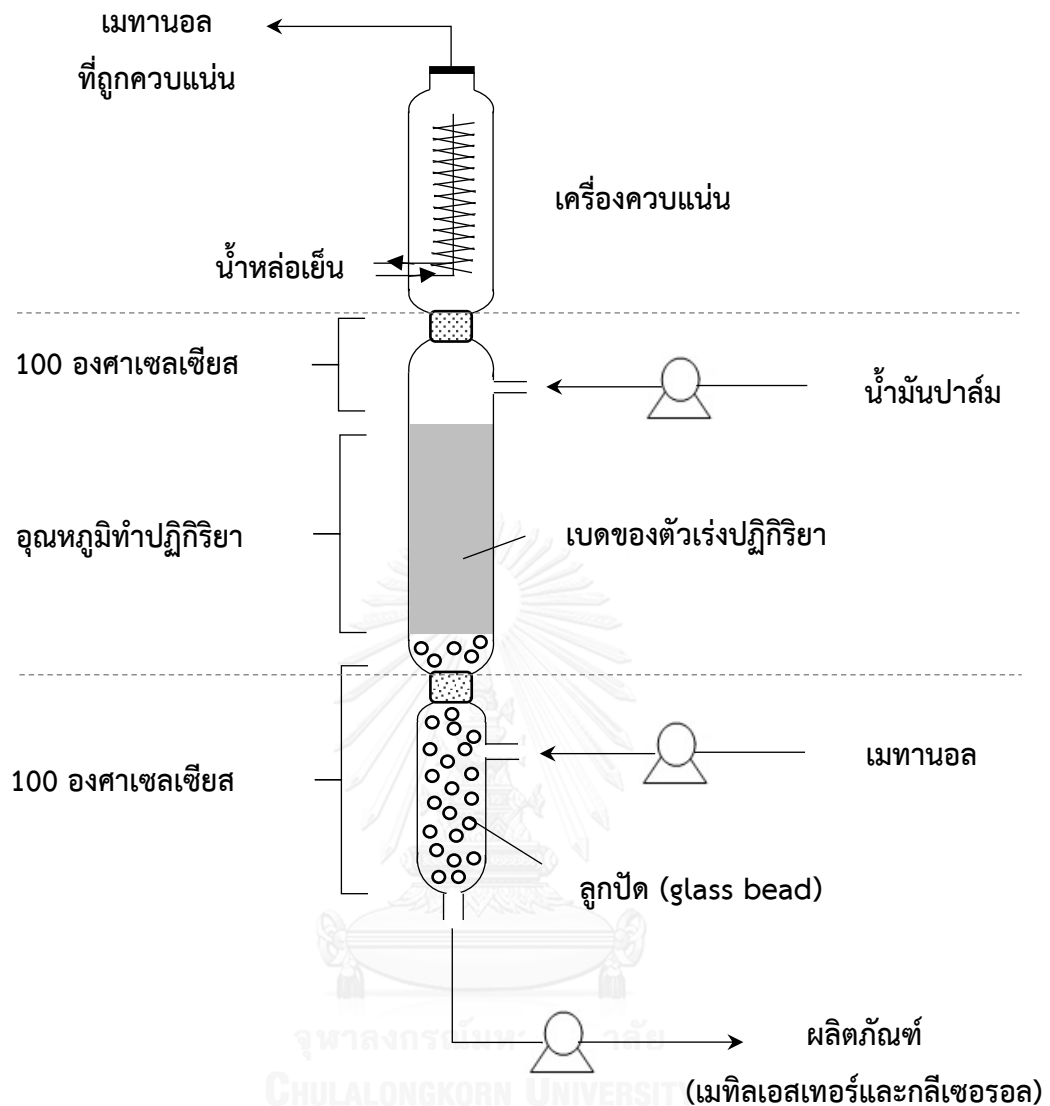
1. การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดต่าง ใช้เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส (pH meter) เตรียมสารวิเคราะห์โดยการชั่งกลีเซอรอลที่ได้จากปฏิกิริยามา 1 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 50 มิลลิลิตร จากนั้นวัดค่าความเป็นกรดต่างด้วยเครื่องวัดความเป็นกรดต่างที่ทำการทดสอบ (calibration) ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 7 และ 10

2. การวิเคราะห์ปริมาณเถ้า ใช้วิธีมาตรฐาน ISO 2098-1972 โดยการชั่งกลีเซอรอลที่ได้จากปฏิกิริยา 1 กรัม ใส่ลงในเข้ากระเบื้อง จากนั้นนำไปเผาในเตาเผา ยี่ห้อ Protherm furnace รุ่น PLF 160/9 ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วทำการจดน้ำหนักหลังการเผา เพื่อใช้ในการคำนวณ

3. การวิเคราะห์ปริมาณน้ำ ใช้วิธีมาตรฐาน ISO 2098-1972 โดยใช้การไทเทรตด้วยเครื่องคาร์ลฟิสเชอร์ (Karl-Fischer titrator) รุ่น V20

3.4 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

รูปที่ 3.7 แสดงแผนภาพอย่างง่ายของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งสำหรับการใช้ในการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูง เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองเป็นเครื่องปฏิกรณ์แก้วที่มี 3 ชั้นส่วนประกอบกัน โดยส่วนบนเป็นส่วนหนึ่งของเครื่องควบแน่นที่ทำการหล่อเย็นด้วยน้ำ สำหรับใช้ในการควบแน่นไอเมทานอลที่มากเกินไป โดยสามารถนำเมทานอลหลังการควบแน่นกลับมาใช้ใหม่ได้ ส่วนกลางเป็นส่วนของคอลัมน์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 3 เซนติเมตร ยาว 40 เซนติเมตร และส่วนล่างเป็นส่วนของคอลัมน์ที่ใช้ในการต้มเมทานอลเพื่อเปลี่ยนสถานะจากของเหลวกลายเป็นไอ อีกทั้งยังเป็นส่วนที่ใช้ในการเก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา โดยภายในคอลัมน์ส่วนล่างและรอยต่อระหว่างคอลัมน์ส่วนกลางและส่วนล่างถูกบรรจุด้วยลูกปัด (glass bead) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 มิลลิเมตร เพื่อช่วยในการกระจายตัวของเมทานอล และใช้เป็นฐานรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุทางด้านบนของลูกปัด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกบรรจุภายในคอลัมน์มีความสูงเบตประมาณ 20 เซนติเมตร รูปแบบการไหลของสารตั้งต้นภายใน



รูปที่ 3.7 แผนภาพอย่างง่ายของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งสำหรับการผลิตอย่างต่อเนื่องของ ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูง

คอลัมน์เป็นการไหลแบบสวนทางกัน (counter current flow) โดยน้ำมันปาล์มและเมทานอลถูกป้อนเข้าสู่ระบบโดยการใช้ปั๊มแบบบริดท้อ (peristaltic pump) เมทานอลที่ถูกป้อนเข้าทางคอลัมน์ส่วนล่างจะถูกเปลี่ยนสถานะจากของเหลวกลายเป็นไอไหลผ่านเบตของตัวเร่งปฏิกิริยาในทิศทางจากด้านล่างไปยังด้านบนของคอลัมน์ ขณะที่น้ำมันปาล์มถูกป้อนเข้าทางด้านบนของคอลัมน์ส่วนกลาง ในทิศทางการไหลแบบสวนทางกับไอเมทานอล การเก็บผลิตภัณฑ์ดำเนินการโดยใช้ปั๊มแบบบริดท้อ เช่นเดียวกับการป้อนน้ำมันปาล์มและเมทานอล โดยควบคุมอัตราการไหลให้มีค่าเท่ากับอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม เพื่อรักษาระดับของของเหลวภายในเครื่องปฏิกรณ์และเวลาในการทำปฏิกิริยา

(retention time) ให้มีค่าคงที่ การให้ความร้อนแก่คอลัมน์ใช้แถบให้ความร้อน (heater band) ที่เชื่อมต่อกับเทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) และเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) โดยการให้ความร้อนแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนล่างสำหรับการต้มเมทานอล ให้กลายเป็นไอ ตั้งอุณหภูมิคงที่ตลอดการทดลองที่ 100 องศาเซลเซียส ส่วนกลางสำหรับการทำปฏิกิริยาถูกควบคุมที่อุณหภูมิ 60 80 และ 100 องศาเซลเซียส และส่วนสุดท้ายที่รอยต่อระหว่างคอลัมน์ส่วนกลางและเครื่องควบแน่น ควบคุมที่อุณหภูมิคงที่ที่ 100 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันการควบแน่นของไอเมทานอลที่ปลายของคอลัมน์ ซึ่งช่วยลดการปะทุ (bump) ของสารภายในคอลัมน์

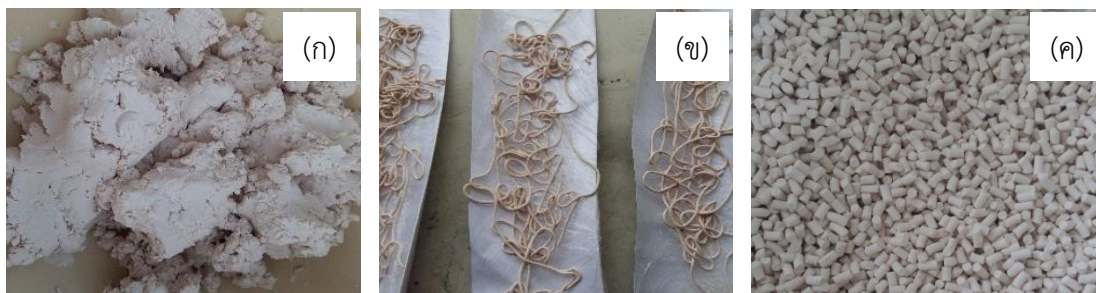
3.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

3.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากโดโลไมต์ธรรมชาติ

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสที่ใช้ทำปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ สามารถเตรียมได้โดยการใช้วิธีการผสมเชิงกายภาพ และทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดรีดด้วยมือ โดยมีขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ดังต่อไปนี้

1. เผา (calcination) โดโลไมต์ธรรมชาติในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
2. ผสมสารประกอบแมกนีเซียม แคลเซียมและอะลูมิเนียม ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในโดโลไมต์ที่ผ่านการเผาจากข้อ 1 แล้วทำการกวนผสมให้เข้ากันอย่างทั่วถึง
3. ค่อยๆเติมน้ำกลั่นลงในของผสมที่ได้จากข้อ 2 พร้อมทั้งกวนผสมให้เข้ากันจนเป็นเนื้อเรียบเนียน มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.8 (ก) โดยปริมาณตัวทำละลายที่ใช้ขึ้นกับอัตราส่วนของของผสมที่เติมลงไป
4. ตักตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกวนผสมจนเป็นเนื้อเรียบเนียนลงในกระบอกรีด แล้วหมุนแท่งอัดลงในกระบอกรีดเพื่อขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบแท่ง (extrudate) ที่ถูกอัดผ่านหน้าไดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร ดังแสดงในรูปที่ 3.8 (ข)
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกอัดขึ้นรูปแล้วจากข้อ 4 ไปอบในเตาอบไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อระเหยน้ำและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคงรูป
6. นำตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่ผ่านการอบจากข้อ 5 มาตัดให้มีมีความยาวประมาณ 5 มิลลิเมตร ทำการกรองผงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการตัดด้วยตะแกรง จากนั้นนำเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร ความยาวประมาณ 5 มิลลิเมตร ดังแสดงในรูปที่ 3.8 (ค) มาชั่งน้ำหนักให้ได้ 130 กรัม

7. เฝ้าเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่ได้จากการตัดในข้อ 6 ด้วยเตาเผาอุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่ได้ไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อไป



รูปที่ 3.8 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) กวนผสมจนเป็นเนื้อเรียบเนียน (ข) ผ่านเครื่องอัดรีดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูหน้าไค 2 มิลลิเมตร และ (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร ความยาวประมาณ 5 มิลลิเมตร

3.5.2 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง

การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงผ่านการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง โดยปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่

- ผลของการเติม C_{10} FAME สำหรับการเริ่มต้นปฏิกิริยา
- ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ในช่วง 60 ถึง 100 องศาเซลเซียส
- ผลของอัตราการไหลของเมทานอล ในช่วง 0.5 ถึง 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที
- ผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม ในช่วง 0.9 ถึง 2.75 มิลลิลิตรต่อนาที

ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง มีดังนี้

1. ชั่งน้ำมันปาล์มและ C_{10} FAME มาอย่างละ 60 กรัม เทผสมลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วกวนผสมให้เข้ากัน
2. นำเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาจากหัวข้อที่ 3.5.1 ข้อ 7 เทลงในของผสมน้ำมันปาล์มและ C_{10} FAME เพื่อป้องกันการสัมผัสกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับอากาศ
3. เฝ้ามืดตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปในของผสมระหว่างน้ำมันปาล์มและ C_{10} FAME ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง ดังแสดงในรูปที่ 3.7
4. เริ่มต้นปฏิกิริยา (star-up) ด้วยเมทานอลที่ถูกป้อนเข้าทางด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยปราศจากการป้อนน้ำมันปาล์มและการป้อนสารออกจากเครื่องปฏิกรณ์

5. หลังจากการเริ่มต้นปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ป้อนน้ำมันปาล์มเข้าทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับการป้อนสารออกจากเครื่องปฏิกรณ์ทางด้านล่างเพื่อเข้าสู่ระบบการทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง โดยปรับอัตราการไหลเข้าและขาออกให้เท่ากัน

6. เริ่มเก็บผลิตภัณฑ์หลังจากการเริ่มต้นปฏิกิริยาด้วยเมทานอลเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ลงในขวดเก็บตัวอย่างปริมาตร 20 มิลลิลิตร ทำการเก็บตัวอย่างทุกๆ ชั่วโมง เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

7. เทผลิตภัณฑ์ที่เก็บได้ในหลอดปั่นเหวี่ยงเพื่อทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยา เมทิลเอสเทอร์ และกลีเซอรอลออกจากกันด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง ยี่ห้อ KUBOTA รุ่น KC-25 ที่ความเร็วรอบเบอร์ 5 เป็นเวลา 15 นาที

8. แยกกลีเซอรอลออกเพื่อนำไปวิเคราะห์ความบริสุทธิ์และสมบัติกายภาพต่อไป ส่วนเมทิลเอสเทอร์นำไประเหยเมทานอลด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที

9. เทเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากข้อ 8 ลงในหลอดปั่นเหวี่ยง เติมน้ำกลั่นปริมาตรเป็นสองเท่าของปริมาตรเมทิลเอสเทอร์ ปิดฝาให้สนิทแล้วเขย่าให้เข้ากัน จากนั้นปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบเบอร์ 5 เป็นเวลา 15 นาที น้ำจะแยกอยู่ชั้นล่างและเมทิลเอสเทอร์อยู่ชั้นบน เมทิลเอสเทอร์ที่ได้หลังจากการล้างจะมีสีเหลืองใส

10. กำจัดน้ำที่อาจปนเปื้อนมากับเมทิลเอสเทอร์ โดยการดูดเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการแยกชั้นจากข้อ 9 ใสลงในหลอดทดลอง เติมนโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส (Na_2SO_4 , 99%) ลงไปจนผสมให้ทั่วแล้วตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอน จากนั้นนำเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มากรองด้วยไซริงค์ฟิลเตอร์เพื่อกำจัดโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัสที่อาจปนเปื้อนมากับเมทิลเอสเทอร์

11. นำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีตามวิธีมาตรฐาน EN 14103

3.5.3 การเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาหลังสิ้นสุดการทดลอง

1. หลังสิ้นสุดการทำปฏิกิริยา ทำการแบ่งเบตของตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ ส่วนบน ส่วนกลาง และส่วนล่าง

2. เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละส่วนใส่ลงในถุงซิปล็อค

3. นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ความเสื่อมสภาพด้วยเทคนิค XRD

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ผ่านการขึ้นรูป

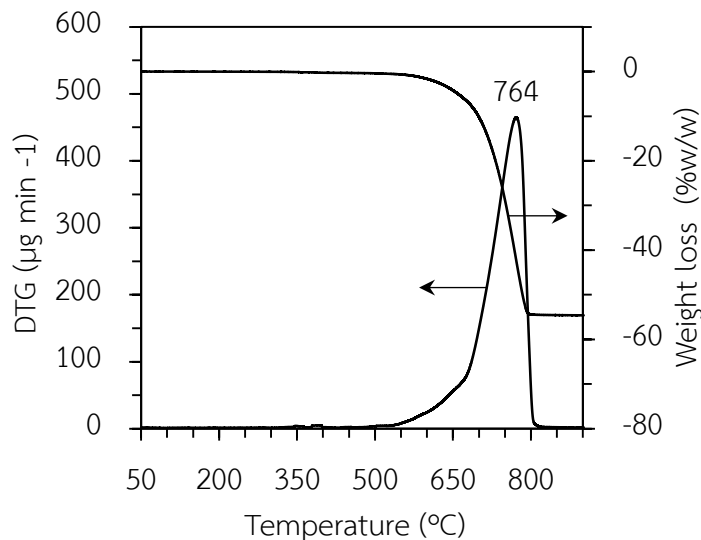
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ผ่านการขึ้นรูปที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ มีวัตถุดิบหลักคือโคลอไมต์ธรรมชาติ ที่มีราคาถูกและสามารถหาได้ง่ายในประเทศไทย เมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในโคลอไมต์ธรรมชาติด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปคโทรสโคปี (X-ray fluorescence spectriscopy: XRF) พบว่า โคลอไมต์ที่นำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีองค์ประกอบหลักเป็นแคลเซียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์ ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบธาตุออกไซด์ของโคลอไมต์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวอย่าง	องค์ประกอบธาตุออกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	อื่นๆ ¹
โคลอไมต์ธรรมชาติ	32.42	19.88	0.12	0.27	47.31

¹ คาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก

4.1.1 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา



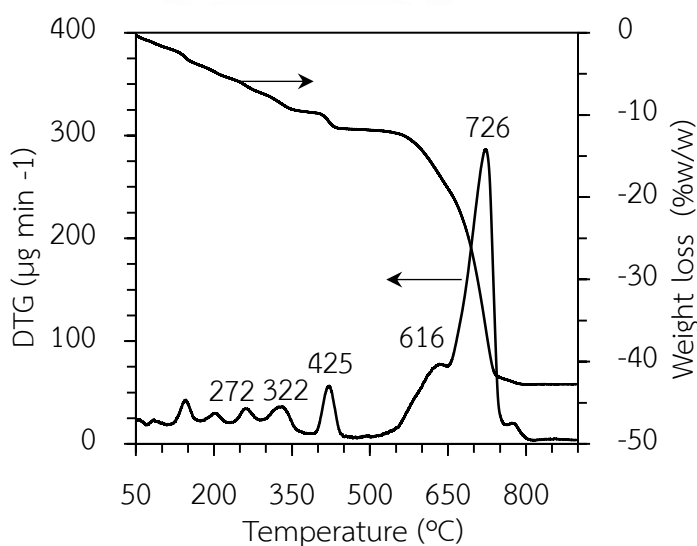
รูปที่ 4.1 การสลายตัวทางความร้อนของโคลอไมต์ธรรมชาติ

รูปที่ 4.1 แสดงการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของโคลอไมต์ธรรมชาติ พบว่าโคลอไมต์มีการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 500 ถึง 790 องศาเซลเซียส คิดเป็นร้อยละ 53.7 โดยน้ำหนัก โดยเป็นการสลายตัวของสารประกอบคาร์บอเนตไปเป็นโลหะออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

โดยทั่วไปการสลายตัวของโดโลไมต์แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ดังสมการ (4.1) และ (4.2) ขั้นตอนแรกเป็นการสลายตัวของแมกนีเซียมคาร์บอเนตไปเป็นแมกนีเซียมออกไซด์ จากนั้นจึงเป็นการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นแคลเซียมออกไซด์ ตามลำดับ [33]



การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการขึ้นรูปก่อนการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนอยู่ด้วยกัน 5 ช่วง โดยช่วงที่ 1 ที่อุณหภูมิไม่เกิน 200 องศาเซลเซียส เป็นการสูญเสียน้ำหนักเนื่องมาจากความชื้นที่เกาะอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วงที่ 2 ถึง ช่วงที่ 4 เป็นการสลายตัวของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Al}(\text{OH})_3$) โซเดียมอลูมิเนต (NaAlO_2) และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) เพื่อเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ โดยมีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 272 322 และ 425 องศาเซลเซียส ตามลำดับ [44-46] และช่วงที่ 5 มีการสลายตัวสูงถึงร้อยละ 30.9 โดยน้ำหนัก ในช่วงอุณหภูมิ 500 ถึง 790 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อพิจารณาที่ช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเทียบกับการสลายตัวของโดโลไมต์ธรรมชาติดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่า มีการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าที่ช่วงอุณหภูมิ 500 ถึง 790 องศาเซลเซียสเป็นการสลายตัวของแมกนีเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตที่เป็นองค์ประกอบหลักของโดโลไมต์ธรรมชาติไปเป็นแมกนีเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ ตามลำดับ

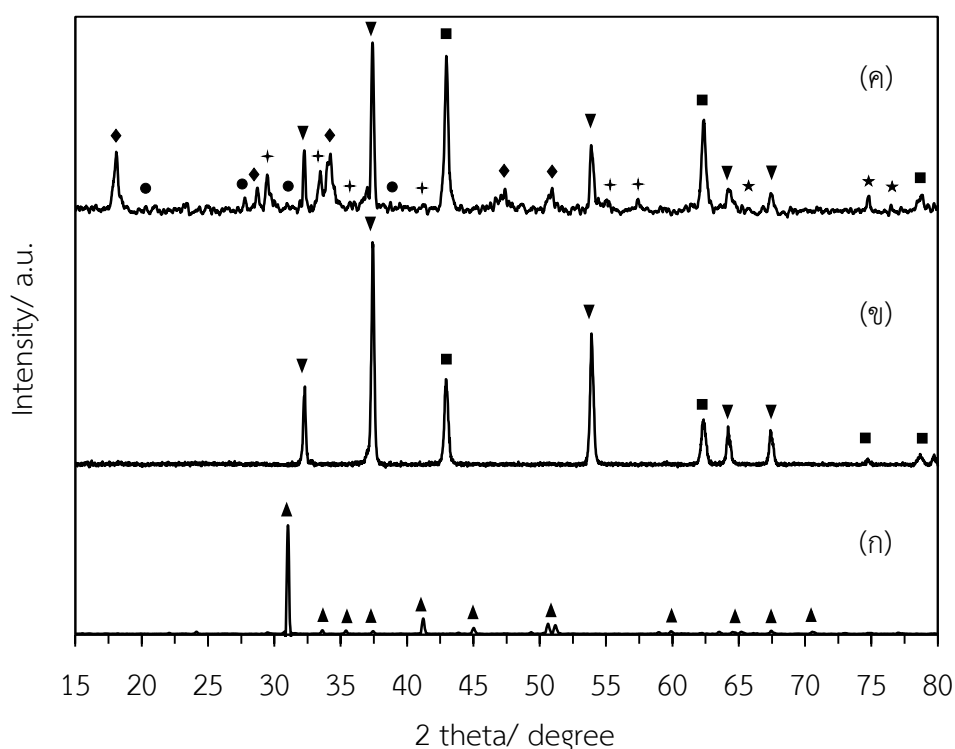


รูปที่ 4.2 การสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการขึ้นรูปและยังไม่ผ่านการเผา

จากการสลายตัวของสารทั้ง 5 ช่วง มีการสูญเสียน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณมาก อันเนื่องมาจากสารประกอบจำพวกไฮดรอกไซด์และคาร์บอเนตที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั่นเอง

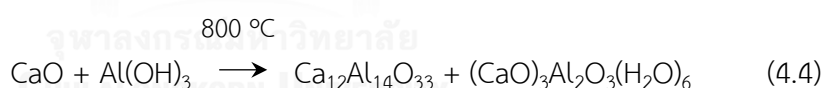
4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์

รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบ XRD ของโดโลไมต์ธรรมชาติ โดโลไมต์ที่ผ่านการเผาและตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยรูปที่ 4.2 (ก) แสดงรูปแบบ XRD ของโดโลไมต์ธรรมชาติที่เป็นวัตถุดิบหลักในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากรูปแบบ XRD ปรากฏพีคของสารประกอบคาร์บอเนตผสมของโดโลไมต์ ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) และเมื่อทำการวิเคราะห์โดโลไมต์ธรรมชาติหลังการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (รูปที่ 4.2 (ข)) ปรากฏพีคของแมกนีเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ ที่เกิดจากการสลายตัวของโดโลไมต์ด้วยปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน (decarbonation) ไปเป็นโลหะออกไซด์ ดังสมการที่ (4.1) และ (4.2)



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของ (ก) โดโลไมต์ธรรมชาติ (ข) โดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (สัญลักษณ์: \blacktriangle = $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; \blacklozenge = $\text{Ca}(\text{OH})_2$; \blacktriangledown = CaO ; \blacksquare = MgO ; \star = MgAl_2O_4 ; \dagger = $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$; และ \bullet = $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6$)

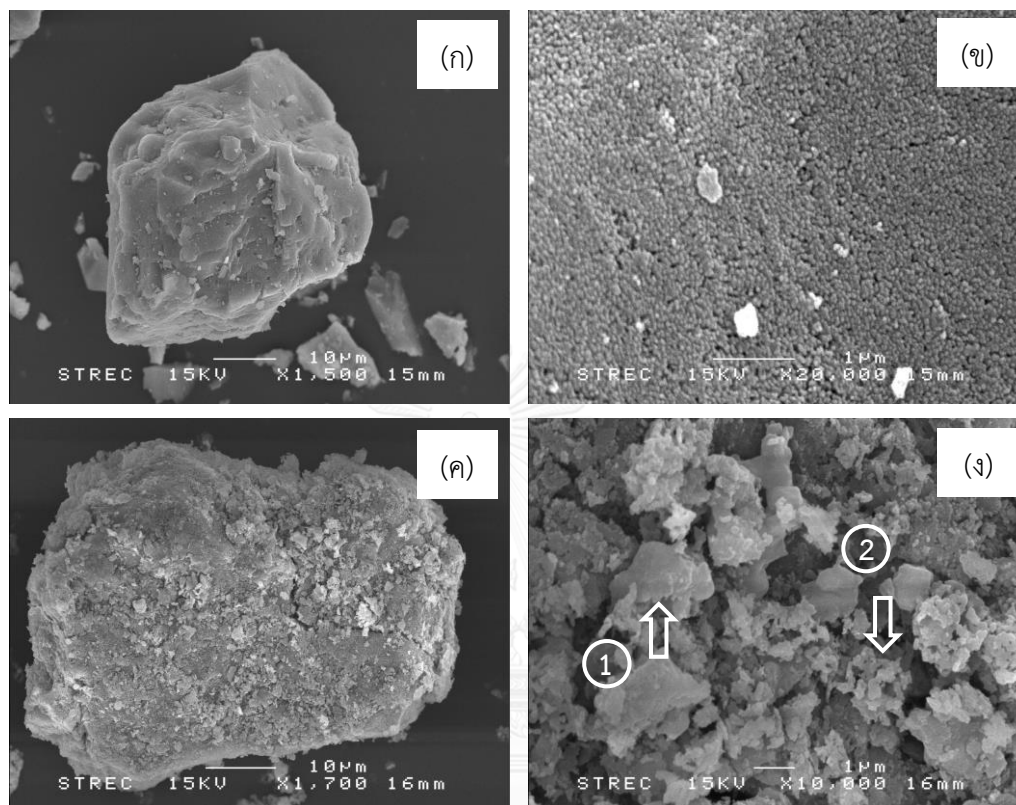
นอกจากนี้ เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ค) จากรูปแบบ XRD ปรากฏพีคของ CaO, MgO, MgAl₂O₄, Ca(OH)₂, Ca₁₂Al₁₄O₃₃ และ (CaO)₃Al₂O₃(H₂O)₆ โดยแคลเซียมออกไซด์เป็นเฟสที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา (active phase) เกิดจากการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนต (สมการที่ 4.2) อีกส่วนหนึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)₂) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พีคของแมกนีเซียมออกไซด์เกิดจากการสลายตัวของแมกนีเซียมคาร์บอเนต (สมการที่ 4.1) อีกทั้งยังเป็นพีคของแมกนีเซียมออกไซด์ไลท์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยเพิ่มความเข้ากันของของผสม แมกนีเซียมอลูมินेट (MgAl₂O₄) เป็นสารประกอบใหม่ที่มีฤทธิ์เป็นเบส เกิดจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างแมกนีเซียมออกไซด์และอลูมินา (Al₂O₃) ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาของแข็ง (solid state reaction) ดังสมการที่ (4.3) มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้ แคลเซียมอลูมินेट (Ca₁₂Al₁₄O₃₃ และ (CaO)₃Al₂O₃(H₂O)₆) เป็นสารจำพวกเซรามิกและซีเมนต์ที่ไม่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมออกไซด์และอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (Al(OH)₃) ดังสมการที่ (4.4) อย่างไรก็ตาม แม้ว่าสารทั้งสองชนิดนี้ไม่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา แต่มีคุณสมบัติช่วยเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้พีคที่กล่าวมาข้างต้น ยังพบพีคของ Ca(OH)₂ ที่เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของแคลเซียมออกไซด์ที่สัมผัสกับความชื้นในอากาศ [41, 47] ดังสมการที่ (4.5)



4.1.3 การวิเคราะห์สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

รูปที่ 4.4 แสดงภาพถ่าย SEM ของโดโลไมต์และตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าโดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (รูปที่ 4.4 ก) และ (ข) มีลักษณะเป็นผลึกขนาดใหญ่ เมื่อพิจารณาที่พื้นผิวของโดโลไมต์ พบว่ามีความพรุนซึ่งเกิดจากการสูญเสียคาร์บอนไดออกไซด์ปริมาณมากจากปฏิกิริยาดิคาร์บอเนชันของโดโลไมต์ รูปที่ 4.3 ค) และ (ง) แสดงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปหลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่ามีการปกคลุมของสารประกอบที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวของผลึกโดโลไมต์ โดยผลึกของสารที่ปกคลุมบนพื้นผิวของ

ผลึกโดโลไมต์มีรูปร่างแตกต่างกันอยู่ 2 รูปแบบ คือ ผลึกที่มีลักษณะเป็นก้อนขนาดประมาณ 1.8 ไมครอน (หมายเลข 1) และผลึกที่มีลักษณะเป็นเกล็ดขนาดเล็กประมาณ 0.4 ไมครอน (หมายเลข 2) โดยจะเกาะกันเป็นกลุ่มๆกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของโดโลไมต์



รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) โดโลไมต์ (กำลังขยาย 1,500 เท่า) (ข) โดโลไมต์ (กำลังขยาย 20,000 เท่า) (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูป (กำลังขยาย 1,700 เท่า) (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูป (กำลังขยาย 10,000 เท่า) โดยโดโลไมต์และตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.1.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน

จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของโดโลไมต์และตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูป หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่า โดโลไมต์ธรรมชาติที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีพื้นที่ผิว 15.0 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 49.5 อังสตรอม และปริมาตรรูพรุนเฉลี่ย 0.018 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปหลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และปริมาตรรูพรุนเฉลี่ยมีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับ

ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูป ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ง) พบว่าสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาปกคลุมบนพื้นผิวของโพลีไมด์ จึงเป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปมีพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และปริมาตรรูพรุนเฉลี่ยลดลง

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของโพลีไมด์และตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิวบีอีที (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (อังสตรอม)	ปริมาตรรูพรุนเฉลี่ย (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)
โพลีไมด์ ^ก	15.0	49.5	0.018
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ^ข	9.6	38.1	0.009

^ก โพลีไมด์ธรรมชาติที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

^ข ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.2 ผลของการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ผ่านการขึ้นรูป

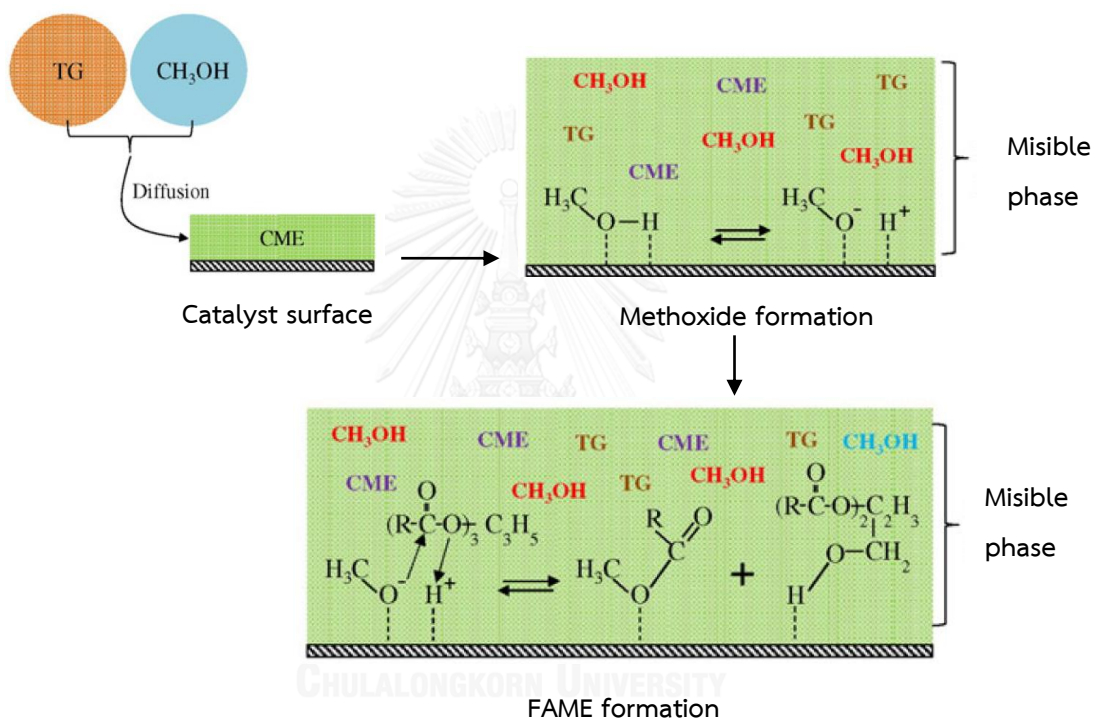
ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งด้วยกัน 4 ปัจจัย ได้แก่

1. ผลของการเติม C₁₀ FAME สำหรับการเริ่มต้นปฏิกิริยา
2. ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
3. ผลของอัตราการไหลของเมทานอล
4. ผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม

4.2.1 ผลของการเติม C₁₀ FAME สำหรับการเริ่มต้นปฏิกิริยา

โดยทั่วไป การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มักพบปัญหาด้านการถ่ายโอนมวลสารระหว่างสารตั้งต้น และการถ่ายโอนมวลสารระหว่างสารตั้งต้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากปัญหาดังกล่าว Jindapon และคณะ [48] ได้ทำการศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง โดยการแช่ (premix) ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปในเมทิลเอสเทอร์ ก่อนนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าเมทิลเอสเทอร์ทำหน้าที่เป็นสารอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของเมทิลเอสเทอร์ที่ประกอบด้วยหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ที่มีขั้ว (polar group) และส่วนไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวของกรดไขมันที่มี

สมบัติไม่ชอบน้ำ (hydrophobic tail) เป็นผลให้เมทิลเอสเทอร์สามารถละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมันปาล์มและเมทานอลที่เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาได้ จึงช่วยเพิ่มความเข้ากันระหว่างไตรกลีเซอไรด์และเมทานอล และลดข้อจำกัดการถ่ายโอนมวลสารของตั้งต้นทั้งสองมายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเกิดได้อย่างรวดเร็ว โมเดลการแพร่ของไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 4.5 ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงได้ศึกษาผลของการเติม C_{10} FAME ซึ่งเป็นเมทิลเอสเทอร์ชนิดหนึ่ง เพื่อใช้เป็นสารอิมัลซิไฟเออร์สำหรับการเริ่มต้นปฏิกิริยา

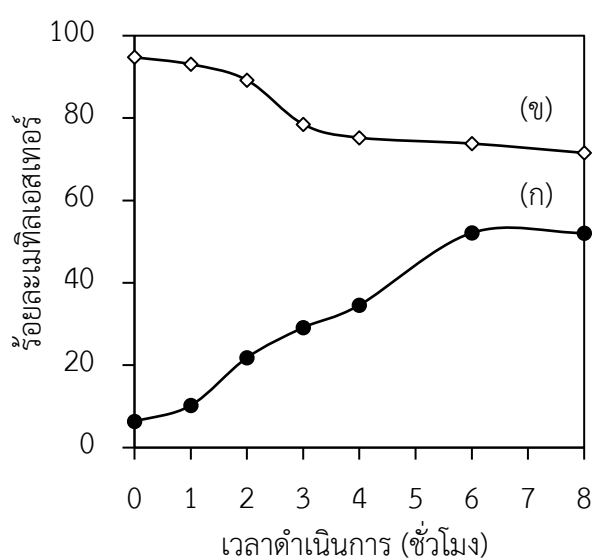


รูปที่ 4.5 โมเดลการแพร่ของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปที่ผ่านการแช่ในเมทิลเอสเทอร์ (CME) ก่อนการนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยา [48]

ผลของการเติม C_{10} FAME สำหรับการเริ่มต้นปฏิกิริยา สามารถพิจารณาแยกได้เป็น 2 หัวข้อด้วยกัน คือ (1) ผลของการเติม C_{10} FAME และ (2) ผลของเวลาที่ใช้ในการเริ่มต้นปฏิกิริยา

รูปที่ 4.6 แสดงผลของการเติม C_{10} FAME ที่ใช้เป็นอิมัลซิไฟเออร์ในช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยาด้วยเมทานอลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ที่ภาวะทำปฏิกิริยาอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการไหลของเมทานอล 1.34 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม จากผลการทดลอง สามารถแยกพิจารณาได้เป็นกรณีที่ไม่เติม C_{10} FAME และกรณีที่เติม C_{10} FAME จากผลการทดลองพบว่า กรณีที่ไม่เติม C_{10} FAME (รูปที่ 4.6 (ก)) ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์หลังการเริ่มต้นปฏิกิริยาด้วยเมทานอลเป็นเวลา 1 ชั่วโมงมีค่าต่ำ

เนื่องจากมีความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอลสูง ทำให้การเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ช้า จากนั้นร้อยละเมทิลเอสเทอร์จึงเพิ่มขึ้นตามเวลาดำเนินการที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันทำหน้าที่เป็นสารอิมัลซิไฟเออร์ ช่วยลดความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารของสารตั้งต้นในระบบ ในขณะที่การเติม C_{10} FAME (รูปที่ 4.6 (ข)) ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์หลังการเริ่มต้นปฏิกิริยาด้วยเมทานอลมีค่าสูงกว่ากรณีที่ไม่เติม C_{10} FAME อย่างชัดเจน เนื่องจาก C_{10} FAME ช่วยลดข้อจำกัดการถ่ายโอนมวลสารของสารตั้งต้นในระบบ ปฏิกิริยาจึงเกิดได้อย่างรวดเร็ว

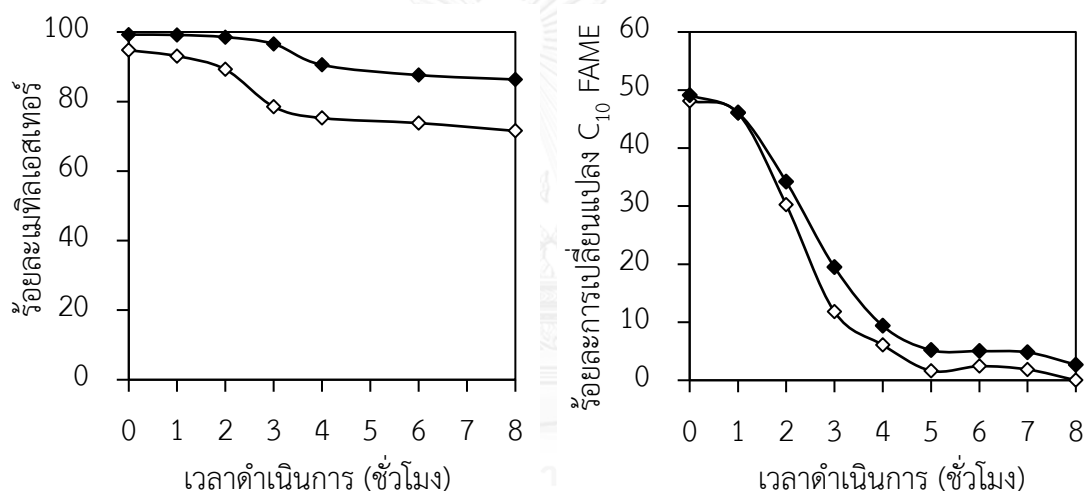


รูปที่ 4.6 ผลของการเติม C_{10} FAME ในช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ (ก) ไม่เติม C_{10} FAME (ข) เติม C_{10} FAME ภาวะทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม; อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที; อัตราการไหลของเมทานอล 1.34 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส; WHSV 0.42 มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง

นอกจากนี้ กรณีที่เติม C_{10} FAME ได้ทำการศึกษาผลของการเริ่มต้นปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ดังแสดงในรูปที่ 4.7 จากผลการทดลองพบว่า การเริ่มต้นปฏิกิริยาด้วยเมทานอลเป็นเวลา 2 ชั่วโมงมีร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงกว่า เนื่องจากสารตั้งต้นมีเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์มากขึ้นนั่นเอง นอกจากนี้ จากกราฟร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในรูปที่ 4.7 พบว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ตั้งแต่เวลาดำเนินการชั่วโมงที่ 2 เป็นต้นไปมีค่าลดลงและเมื่อพิจารณาร้อยละเมทิลเอสเทอร์และร้อยละการเปลี่ยนแปลง C_{10} FAME พบว่า ในช่วงเวลาดังกล่าว ร้อยละการเปลี่ยนแปลง C_{10} FAME มีค่าลดลงเช่นเดียวกัน ซึ่งผลจากการลดลงของ C_{10} FAME ในระบบอาจส่งผลให้ความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารของสารตั้งต้นในระบบเพิ่มขึ้น

ทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลง อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในช่วงเวลาดำเนินการชั่วโมงที่ 0 ถึง 2 กลับพบว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าคงที่ แม้ว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง C_{10} FAME จะมีค่าลดลงก็ตาม ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการลดลงของ C_{10} FAME ในช่วงเวลาดังกล่าวไม่ส่งผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เนื่องจากมีปริมาณของ C_{10} FAME ในระบบมากเพียงพอที่จะทำให้สารตั้งต้นในระบบผสมอยู่ในวัฏภาคเดียวกันได้ ปฏิกิริยาจึงเกิดได้อย่างคงที่ จากความสัมพันธ์ข้างต้น จึงตั้งสมมติฐานได้ว่าการลดลงของร้อยละเมทิลเอสเทอร์เป็นผลมาจากการลดลงของ C_{10} FAME ในระบบ

จากการศึกษาผลของการเติม C_{10} FAME สำหรับเริ่มต้นปฏิกิริยา ได้ภาวะที่เหมาะสมคือ การเติม C_{10} FAME ผสมกับน้ำมันปาล์มในช่วงการเริ่มต้นปฏิกิริยาด้วยเมทานอล โดยเริ่มต้นปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำภาวะการทดลองที่เหมาะสมนี้ไปทำการศึกษาผลของปัจจัยอื่นๆต่อไป

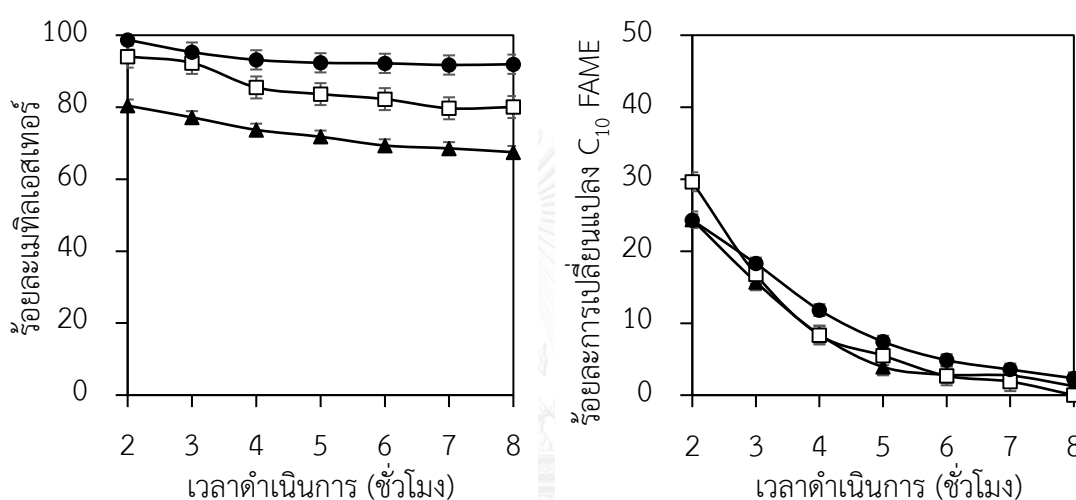


รูปที่ 4.7 ผลของเวลาที่ใช้ในการเริ่มต้นปฏิกิริยาด้วยการเติม C_{10} FAME ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง ภาวะทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัมในของผสมน้ำมันปาล์มและ C_{10} FAME; อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที; อัตราการไหลของเมทานอล 1.34 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส; WHSV 0.42 มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง (สัญลักษณ์: \diamond = เวลาเริ่มต้นปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง; \blacklozenge = เวลาเริ่มต้นปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง)

4.2.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ทำที่อุณหภูมิ 60, 80 และ 100 องศาเซลเซียส ภาวะทำปฏิกิริยาอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัมในของผสมน้ำมันปาล์มและ C_{10} FAME ดังแสดงในรูปที่ 4.8 จากผลการทดลองพบว่า ร้อยละเมทิลเอสเทอร์

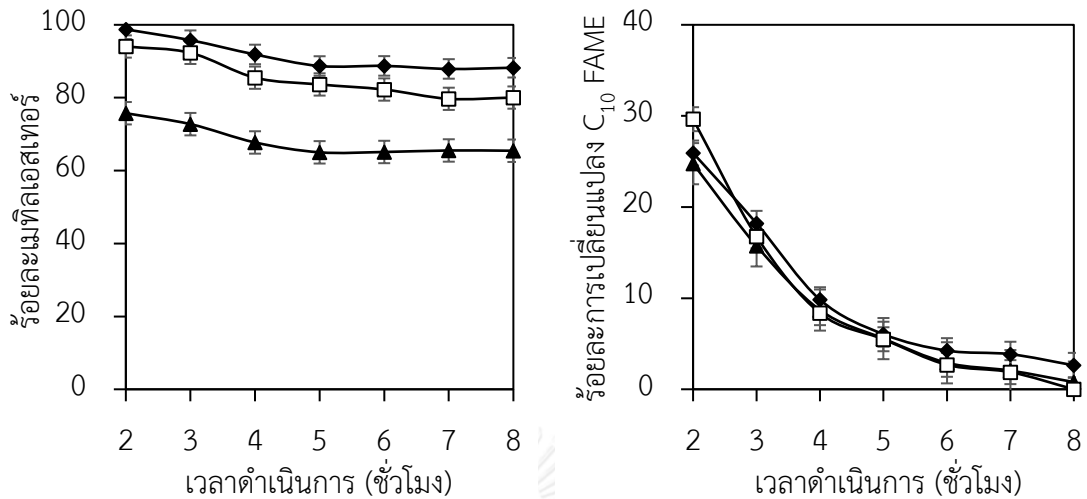
เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน โดยที่อุณหภูมิ 60 80 และ 100 องศาเซลเซียส ให้เมทิลเอสเทอร์เฉลี่ยร้อยละ 70.2 82.2 และ 92.3 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ นอกจากนี้ การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิทำให้เกิดความปั่นป่วนที่เกิดจากไอเมทานอลภายในระบบ ทำให้น้ำมันปาล์ม เมทานอลและ C_{10} FAME ผสมเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น ทำให้ง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาการลดลงของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในช่วงชั่วโมงที่ 2 ถึง 4 ควบคู่กับการลดลงของร้อยละ C_{10} FAME ในระบบ จะเห็นว่าการลดลงของร้อยละ C_{10} FAME ในระบบมีความสอดคล้องกับร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ดังสมมติฐานที่ได้ตั้งไว้ก่อนหน้านี้



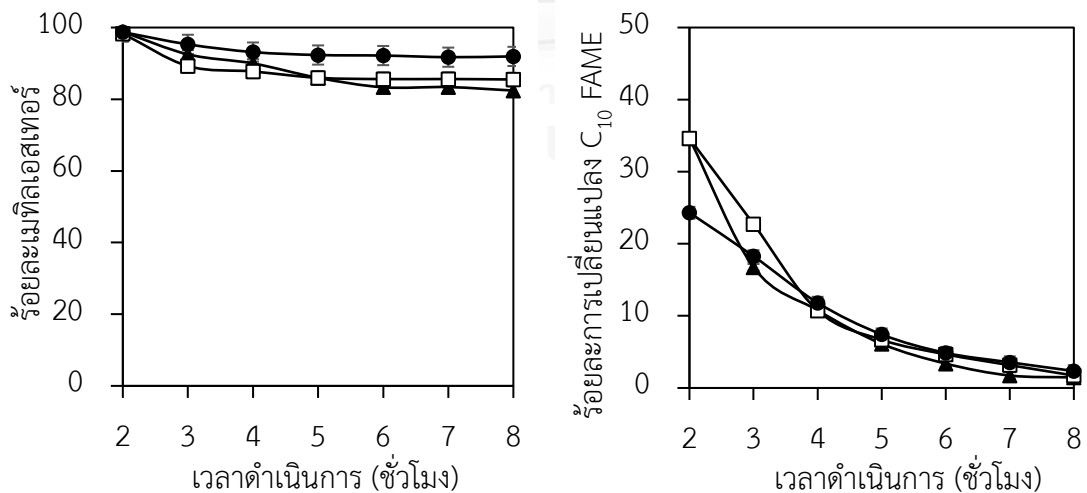
รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ภาวะทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัมในของผสมน้ำมันปาล์มและ C_{10} FAME; อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที; อัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที; WHSV 0.42 มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง (สัญลักษณ์: ▲ = 60 องศาเซลเซียส; □ = 80 องศาเซลเซียส; ● = 100 องศาเซลเซียส)

อย่างไรก็ตาม ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ตั้งแต่เวลาดำเนินการชั่วโมงที่ 4 กลับมีค่าคงที่ แม้ว่าร้อยละ C_{10} FAME ในระบบมีค่าลดลงก็ตาม ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทำหน้าที่เป็นอิมัลซิไฟเออร์ ช่วยลดความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารของสารต้นต้นในระบบแทน C_{10} FAME ที่สูญเสียไป จากการทดลองผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จึงเลือกอุณหภูมิ 80 และ 100 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เพื่อใช้ในการศึกษาปัจจัยอื่นๆที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่อไป

4.2.3 ผลของอัตราการไหลของเมทานอล



รูปที่ 4.9 ผลของอัตราการไหลของเมทานอลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง ภาวะทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัมในของผสมน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME; อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส; WHSV 0.42 มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง (สัญลักษณ์: ▲ = 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที; ◆ = 1.34 มิลลิลิตรต่อนาที; □ = 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที)



รูปที่ 4.10 ผลของอัตราการไหลของเมทานอลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง ภาวะทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัมในของผสมน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME; อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; WHSV 0.42 มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง (สัญลักษณ์: ▲ = 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที; □ = 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที; ● = 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที)

การศึกษาผลของอัตราการไหลของเมทานอลสามารถแบ่งผลการทดลองออกเป็น 2 อุณหภูมิ คือ 80 องศาเซลเซียส และ 100 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.9 และ 4.10 ตามลำดับ

รูปที่ 4.9 และ 4.10 แสดงผลของอัตราการไหลของเมทานอลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และ 100 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของน้ำมันปาล์มคงที่ที่ 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม โดยทำการศึกษาที่อัตราการไหลของเมทานอล 0.5 1.0 1.34 และ 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มในแต่ละอัตราการไหลแสดงในตารางที่ 4.3 จากผลการทดลองพบว่า เมื่ออัตราการไหลของเมทานอลเพิ่มขึ้นหรืออีกนัยหนึ่งคือ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย ทั้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และ 100 องศาเซลเซียส เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (reversible reaction) ดังนั้น เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่เป็นสารตั้งต้นในระบบมีค่าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันดำเนินไปข้างหน้า เกิดเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้น อีกทั้งยังป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับด้วย

ตารางที่ 4.3 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

อัตราการไหลของเมทานอล (มิลลิลิตรต่อนาที)	อัตราส่วนโมลระหว่างเมทานอล ต่อน้ำมันปาล์ม	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์	
		80 °C ^ก	100 °C ^ข
0.5	12.9:1	65.8	92.3
1.0	25.8	-	86.1
1.34	34.5:1	89.1	-
2.2	56.7:1	82.2	83.8

^ก ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัมในของผสมน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME; อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส; WHSV 0.42 มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง

^ข ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัมในของผสมน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME; อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; WHSV 0.42 มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง

อย่างไรก็ตาม เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มมีค่ามากจนเกินไป (อัตราส่วนโดยโมล 56.7:1) กลับทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส มีค่าลดลงจากร้อยละ 89.1 เป็น 82.2 สามารถอธิบายได้ว่า การเพิ่มอัตราการไหลของเมทานอลทำให้เวลาคงอยู่ (resident time) ของเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ลดลง ส่งผลให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลง ในขณะที่การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอล

ต่อน้ำมันปาล์มที่เท่ากัน กลับมีร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเกิดได้อย่างรวดเร็ว แม้ว่าเวลาคงอยู่ของเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์จะมีค่าลดลงก็ตาม จากผลของอัตราการไหลของเมทานอลที่อุณหภูมิ 80 และ 100 องศาเซลเซียสจึงแสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์มากกว่าผลของอัตราการไหลของเมทานอล โดยการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงกว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลการทดลองผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในหัวข้อก่อนหน้า

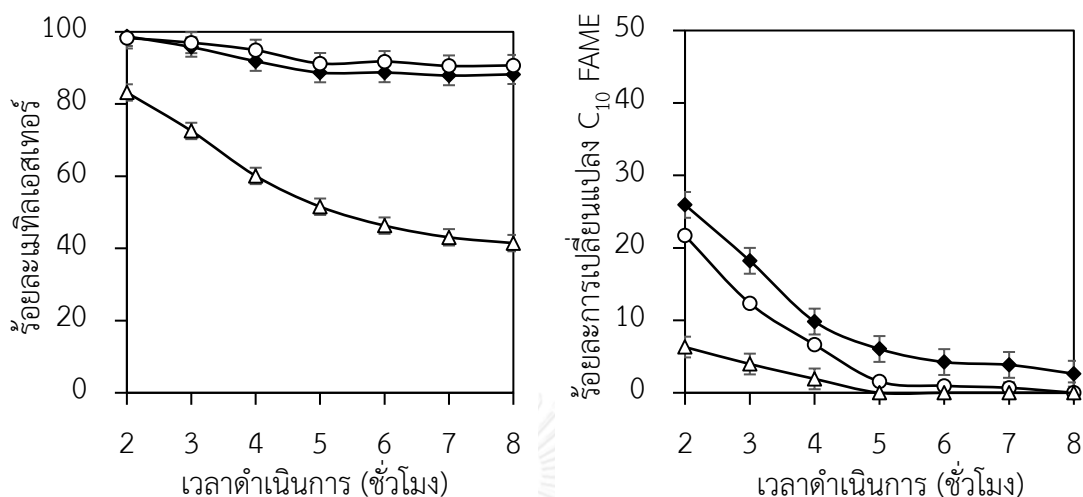
ภาวะที่เหมาะสมจากการศึกษาผลของอัตราการไหลของเมทานอลสรุปได้ดังนี้ อุณหภูมิสำหรับในการทำปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส คือ อัตราการไหลของเมทานอล 1.34 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม ให้เมทิลเอสเทอร์เฉลี่ยร้อยละ 89.1 และสำหรับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส คือ อัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม ให้เมทิลเอสเทอร์เฉลี่ยสูงถึงร้อยละ 92.3 ภาวะทำปฏิกิริยาดังกล่าวจะนำไปใช้ในการศึกษาผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์มต่อการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งต่อไป

เมื่อพิจารณาการลดลงของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในช่วงชั่วโมงที่ 2 ถึง 4 ทั้งที่อุณหภูมิ 80 และ 100 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.9 และ 4.10 ตามลำดับ) เทียบกับร้อยละ C_{10} FAME ในระบบพบว่า มีการลดลงของร้อยละ C_{10} FAME ในช่วงชั่วโมงที่ 2 ถึง 4 เช่นเดียวกัน ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลการทดลองก่อนหน้าและสมมติฐานที่ได้ตั้งไว้ โดยการลดลงของ C_{10} FAME ทำให้การผสมเข้ากันระหว่างเมทานอลและน้ำมันปาล์มลดลง ส่งผลให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ลดลง อย่างไรก็ตาม ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ตั้งแต่ชั่วโมงที่ 4 เป็นต้นไป กลับมีค่าค่อนข้างคงที่แม้ว่าจะมีการลดลงของร้อยละ C_{10} FAME ในระบบก็ตาม ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเมทิลเอสเทอร์ที่ถูกผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ทำหน้าที่เป็นสารอิมัลซิไฟเออร์ ช่วยลดความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารระหว่างเมทานอลและน้ำมันปาล์มแทน C_{10} FAME ที่สูญเสียไป

4.2.4 ผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม

ผลของอัตราการไหลน้ำมันปาล์มทำการศึกษาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80 และ 100 องศาเซลเซียส จากการศึกษาผลของอัตราการไหลของเมทานอลก่อนหน้านี ภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ อัตราการไหลของเมทานอล 1.34 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการไหลของน้ำมันปาล์มคงที่ที่ 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม จากภาวะที่

เหมาะสมดังกล่าว จึงได้มีการนำภาวะดังกล่าวมาใช้เป็นภาวะเริ่มต้นในการศึกษาผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม โดยทำการศึกษาที่อัตราการไหล 0.9 1.25 และ 2.75 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 4.11 ผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์มต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ภาวะทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัมในของผสมน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME; อัตราการไหลของเมทานอล 1.34 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส (สัญลักษณ์: ◆ = 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที; ○ = 1.25 มิลลิลิตรต่อนาที; △ = 2.75 มิลลิลิตรต่อนาที)

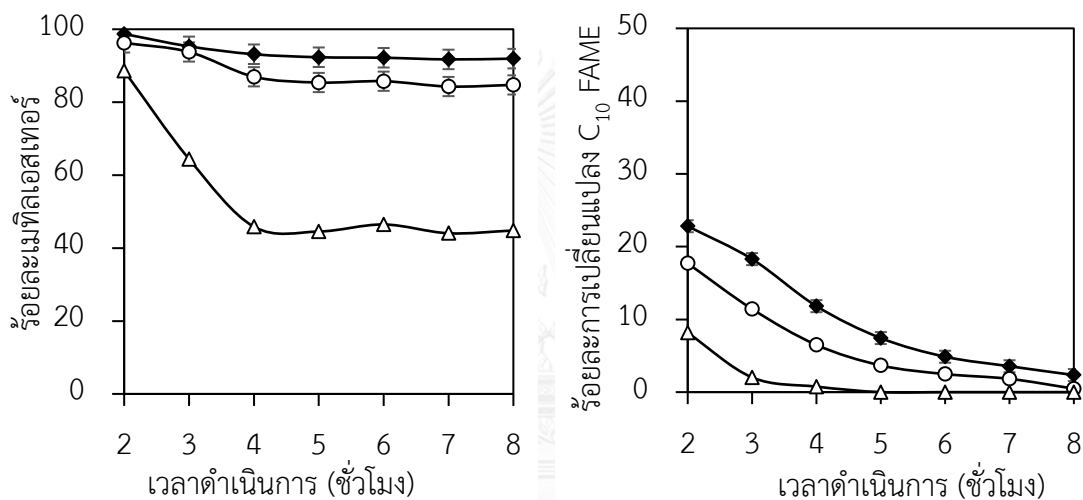
ตารางที่ 4.4 ความเร็วเชิงสเปซของของเหลวในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม (มิลลิลิตรต่อนาที)	อัตราส่วนโมลระหว่าง เมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม	WHSV (มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง)	ร้อยละเมทิล เอสเทอร์ ^ก
0.9	34.5:1	0.42	89.1
1.25	24.9:1	0.58	91.8
2.75	11.3:1	1.27	41.5

^ก ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัมในของผสมน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME อัตราการไหลของเมทานอล 1.34 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.11 แสดงผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์มต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่ภาวะทำปฏิกิริยาอัตราการไหลของเมทานอล 1.34 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม จากผลการทดลองพบว่า เมื่ออัตราการไหลของน้ำมันปาล์มเพิ่มขึ้น ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลง เนื่องจากค่าความเร็วเชิงสเปซของของเหลวในเครื่องปฏิกรณ์ (WHSV) เพิ่มขึ้น ทำให้เวลาของสาร

ที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.4 อย่างไรก็ตาม ผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์มที่ 0.9 และ 1.25 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส ให้อ้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าไม่ต่างกัน แต่เมื่อพิจารณาในแง่ของกำลังการผลิตจึงเลือกอัตราการไหลของน้ำมันปาล์มที่ 1.25 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นภาวะที่เหมาะสม จากการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันข้างต้น จึงสรุปได้ว่า ภาวะที่เหมาะสม คือ อัตราการไหลของเมทานอล 1.34 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 1.25 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม และ WHSV 0.58 มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง ให้อ้อยละเมทิลเอสเทอร์เฉลี่ยร้อยละ 91.8 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.12 ผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์มต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ภาวะทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัมในของผสมน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME; อัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส (สัญลักษณ์: ● = 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที; ○ = 1.25 มิลลิลิตรต่อนาที; △ = 2.75 มิลลิลิตรต่อนาที)

รูปที่ 4.12 แสดงผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์มต่อค่าผลได้เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่ภาวะทำปฏิกิริยาอัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม จากผลการทดลองพบว่า เมื่ออัตราการไหลของน้ำมันปาล์มเพิ่มขึ้น ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลง เนื่องจากค่าความเร็วเชิงสเปซของของเหลวในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับผลของอัตราการไหลน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 4.5 ภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ อัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9

มิลลิลิตรต่ออนาที อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม และ WHSV 0.42 มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง ให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์เฉลี่ยร้อยละ 92.3 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.5 ความเร็วเชิงสเปซของของเหลวในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม (มิลลิลิตรต่ออนาที)	อัตราส่วนโมลระหว่าง เมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม	WHSV (มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง)	ร้อยละเมทิล เอสเทอร์ ⁿ
0.9	56.7:1	0.42	92.3
1.25	40.8:1	0.58	85.4
2.75	18.6:1	1.27	45.1

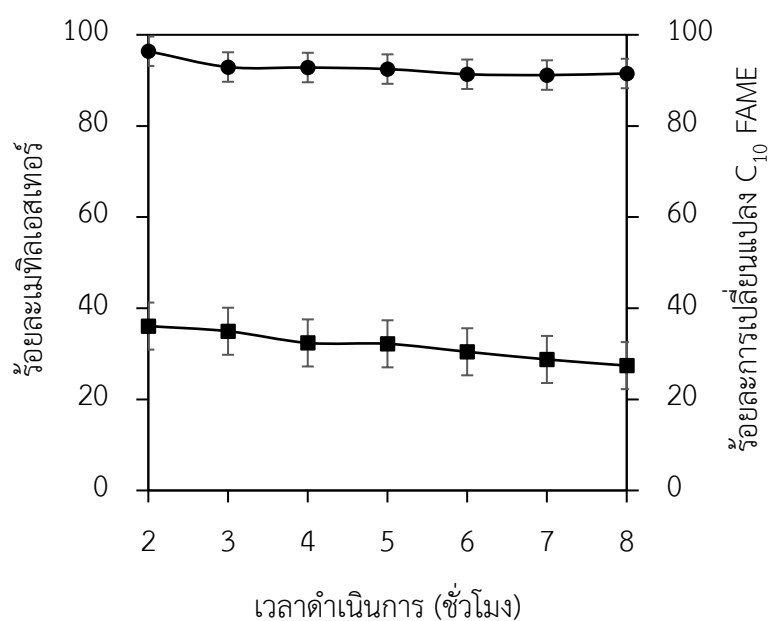
ⁿ ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัมในของผสมน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME อัตราการไหลเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่ออนาที; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาการลดลงของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในช่วงชั่วโมงที่ 2 ถึง 4 ทั้งที่อุณหภูมิ 80 และ 100 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.11 และ 4.12 ตามลำดับ) เทียบกับร้อยละ C₁₀ FAME ในระบบ พบว่าร้อยละ C₁₀ FAME มีค่าลดลงในช่วงชั่วโมงที่ 2 ถึง 4 เช่นเดียวกับการลดลงของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลการทดลองก่อนหน้าและสมมติฐานที่ได้ตั้งไว้ ดังนั้นสามารถสรุปสมมติฐานได้ว่า การลดลงของร้อยละเมทิลเอสเทอร์เป็นผลมาจากการลดลงของร้อยละ C₁₀ FAME

จากผลการทดลองตัวแปรดำเนินการต่างๆ ได้ภาวะทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่ออนาที อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม และ WHSV 0.42 มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง จากสรุปสมมติฐานข้างต้น การลดลงของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในช่วงชั่วโมงดำเนินการที่ 2 ถึง 4 เป็นผลมาจากการลดลงของ C₁₀ FAME ในระบบ ดังนั้น คณะผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการป้อน C₁₀ FAME เข้าสู่ระบบตลอดการทดลองเพื่อปรับปรุงร้อยละเมทิลเอสเทอร์ให้มีค่าคงที่ คณะผู้วิจัยจึงเปลี่ยนรูปแบบการป้อนสารเข้าสู่ระบบจากการป้อนน้ำมันปาล์มไปเป็นการป้อนสารผสมระหว่างน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME ในอัตราส่วนร้อยละ 80:20 โดยน้ำหนัก

รูปที่ 4.13 แสดงผลของการป้อนสารผสมระหว่างน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME ในอัตราส่วน 80:20 ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่ภาวะการทำปฏิกิริยาอัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่ออนาที อัตราการไหลของสารผสม 0.9 มิลลิลิตรต่ออนาที อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม จากผลการทดลองที่ภาวะทำปฏิกิริยาดังกล่าว ให้ค่าผลได้เมทิลเอสเทอร์เฉลี่ยร้อยละ 92.1

โดยน้ำหนัก เมื่อเปรียบเทียบร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการป้อนสารผสมกับการทดลองที่ภาวะทำปฏิกิริยาเดียวกันในการทดลองก่อนหน้านี้ ซึ่งมีค่าผลได้เมทิลเอสเทอร์เฉลี่ยร้อยละ 92.3 โดยน้ำหนัก จะเห็นได้ว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าไม่แตกต่างกัน ดังนั้น การป้อนสารผสมระหว่างน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME ในอัตราส่วนร้อยละ 80:20 โดยน้ำหนัก ไม่มีผลต่อการเพิ่มร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยา แต่ช่วยเพิ่มเสถียรภาพ (stable) ของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในระบบ โดยมีค่าคงที่ตั้งแต่เวลาดำเนินการชั่วโมงที่ 3 จนถึงชั่วโมงที่ 8 ดังแสดงในรูปที่ 4.13

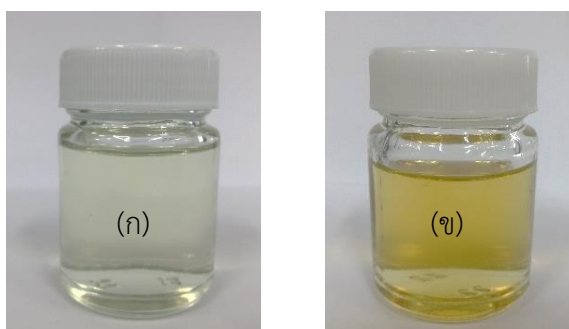


รูปที่ 4.13 ผลของการป้อนสารผสมระหว่างน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME ในอัตราส่วนร้อยละ 80:20 โดยน้ำหนัก ภาวะทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัมในของผสมน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME; อัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที; อัตราการไหลของสารผสม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส; WHSV 0.42 มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง (สัญลักษณ์: ●=ร้อยละเมทิลเอสเทอร์; ■=ร้อยละการเปลี่ยนแปลง C₁₀ FAME)

4.3 ผลการวิเคราะห์กลีเซอรอลดิบที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยกลีเซอรอลนับว่าเป็นสารที่มีประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรมอย่างมาก ไม่ว่าจะเป็นการนำมาผลิตเป็นสบู่ สารเพิ่มความหวาน ครีมบำรุงผิว สารตั้งต้นในการผลิตอาหารและยา หรือใช้ในอุตสาหกรรมย้อมสี สิ่งทอ เป็นต้น

งานวิจัยนี้จึงทำการวิเคราะห์คุณภาพของกลีเซอรอลดิบที่ผลิตได้จากกระบวนการ เพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างเหมาะสม



รูปที่ 4.14 ผลิตภัณฑ์ (ก) เมทิลเอสเทอร์ (ข) กลีเซอรอลดิบที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

รูปที่ 4.14 แสดงผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลดิบที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยเมทิลเอสเทอร์มีลักษณะเป็นสีเหลืองอ่อน ในขณะที่กลีเซอรอลดิบมีสีเหลืองเข้ม

ตารางที่ 4.6 องค์ประกอบและสมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอลดิบที่ได้จากการทดลอง

สมบัติ	กลีเซอรอลดิบ ^ก	กลีเซอรอลดิบ ^ข	กลีเซอรอลดิบ ^ค
ปริมาณกลีเซอรอล (wt%)	91.9	93.65	67.8
ค่าความเป็นกรดต่าง	10.17	9.37	-
ปริมาณน้ำ (wt%) ^ก	3.15	4.18	-
ปริมาณเถ้า (wt%) ^ก	0.7	0.2	-
ปริมาณ Ca (ppm) ^ค	7.57	1.99	11
ปริมาณ Mg (ppm) ^ค	< 0.50	< 0.50	6.8

^ก ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม; อัตราการไหลของเมทานอล 1.34 มิลลิลิตรต่อนาที; อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 1.25 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

^ข ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม; อัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที; อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

^ค กลีเซอรอลดิบที่ได้จากการทำทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใช้การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

^ก วิเคราะห์ใช้วิธีมาตรฐาน ISO 2098-1972 โดยเครื่องคาร์ลฟิสเซอร์ (Karl-Fischer titrator) รุ่น V20

^ข วิเคราะห์ใช้วิธีมาตรฐาน ISO 2098-1972

^ค วิเคราะห์ใช้วิธีมาตรฐาน AOAC (2005) 985.35/ICP-OES

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบและสมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอลดิบที่ได้จากการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่ากลีเซอรอลดิบที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันแบบ วิวิธพันธุ์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส มีความบริสุทธิ์สูงกว่ากลีเซอรอล ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ส่งผลให้ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเกิดได้สมบูรณ์ ปริมาณกลีเซอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมัน ปาล์มมีการปนเปื้อนในกลีเซอรอลดิบลดลง จึงทำให้ความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ กลีเซอรอลดิบที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันที่อุณหภูมิ 100 องศา เซลเซียส ยังมีปริมาณเถ้า (ร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก) ปริมาณน้ำ (ร้อยละ 4.18 โดยน้ำหนัก) และค่า พีเอช (9.37) ต่ำ โดยปริมาณเถ้าและค่าความเป็นกรด-เบสเกิดจากการชะละลาย (leaching) ไอออน โลหะ (Ca, Mg) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Thompson และคณะ [49] ได้ทำการวิเคราะห์กลีเซอรอลดิบ ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันแบบเอกพันธุ์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ จากผล การวิเคราะห์พบว่าความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบที่ได้มีค่าต่ำเพียงร้อยละ 67.8 โดยน้ำหนัก ค่าความเข้มข้นของแคลเซียมและแมกนีเซียมสูงถึง 11 และ 6.8 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เมื่อทำการ เปรียบเทียบกับงานวิจัยนี้ พบว่า กลีเซอรอลดิบที่ผลิตได้จากงานวิจัยนี้มีความบริสุทธิ์สูงกว่า (ร้อยละ 93.65 โดยน้ำหนัก) และมีปริมาณของแคลเซียมและแมกนีเซียมที่ปนเปื้อนจากตัวเร่งปฏิกิริยาเพียง 1.99 และน้อยกว่า 0.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ข้างต้นชี้ให้เห็นว่า การ ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถผลิตกลีเซอรอลที่มี ความบริสุทธิ์สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์

นอกจากนี้ จากข้อมูลในตารางที่ 4.7 เมื่อทำการเปรียบเทียบกลีเซอรอลดิบที่ผลิตได้จาก งานวิจัยนี้กับกลีเซอรอลที่ใช้ในการทำอุตสาหกรรมสีย้อม และกลีเซอรอลสำหรับใช้เป็นสารรีเอเจนต์ ในอุตสาหกรรม พบว่ากลีเซอรอลที่ผลิตได้จากงานวิจัยนี้ยังไม่สามารถนำไปใช้สำหรับเป็นสารรีเอเจนต์ ได้ เนื่องจากมีค่าความบริสุทธิ์ต่ำกว่ามาตรฐานที่กำหนด จึงต้องนำไปผ่านกระบวนการเพิ่มความ บริสุทธิ์ต่อไป อย่างไรก็ตาม กลีเซอรอลดิบที่ผลิตได้จากงานวิจัยนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานใน อุตสาหกรรมสี สิ่งทอและการย้อมสีได้ ในกรณีที่ค่าความเป็นกรด-เบสสูง อาจต้องนำไปทำการปรับค่า เพื่อให้มีค่าต่ำลง ซึ่งเป็นกระบวนการที่สามารถดำเนินการได้ง่าย ดังนั้น จึงแสดงให้เห็นว่ากลีเซอรอล ที่ผลิตได้จากกระบวนการมีความบริสุทธิ์สูงและสามารถนำไปใช้งานได้โดยแทบจะไม่ต้องผ่าน กระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์แต่อย่างใด เป็นการช่วยลดค่าใช้จ่ายในการผลิตให้แก่อุตสาหกรรม ต่างๆที่ต้องการใช้กลีเซอรอลเป็นวัตถุดิบ อีกทั้งยังช่วยเพิ่มความคุ้มค่าในการลงทุนอีกด้วย

ตารางที่ 4.7 การเปรียบเทียบคุณภาพกลีเซอรอลดิบที่ผลิตได้จากงานวิจัยนี้กับกลีเซอรอลที่ใช้ในอุตสาหกรรม

สมบัติ	กลีเซอรอลดิบ ^ก	กลีเซอรอลดิบ ^ข	กลีเซอรอลดิบเกรดการค้า ^ค	กลีเซอรอลชั้นคุณภาพอุตสาหกรรม ^ง
ปริมาณกลีเซอรอล (wt%)	91.9	93.65	80	ไม่ต่ำกว่า 98.0
ค่าความเป็นกรดต่าง	10.17	9.37	5-7	4.0 - 9.1
ปริมาณน้ำ (wt%) ^ฉ	3.15	4.18	10	ไม่เกิน 5.0
ปริมาณเถ้า (wt%) ^ด	0.7	0.2	6	-
ปริมาณ Ca (ppm) ^ข	7.57	1.99	ไม่ระบุ	ไม่ระบุ
ปริมาณ Mg (ppm) ^ข	< 0.50	< 0.50	ไม่ระบุ	ไม่ระบุ

^ก ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม; อัตราการไหลของเมทานอล 1.34 มิลลิลิตรต่อนาที; อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 1.25 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

^ข ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม; อัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที; อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

^ค ใช้สำหรับอุตสาหกรรมสี สิ่งทอและการย้อมสี

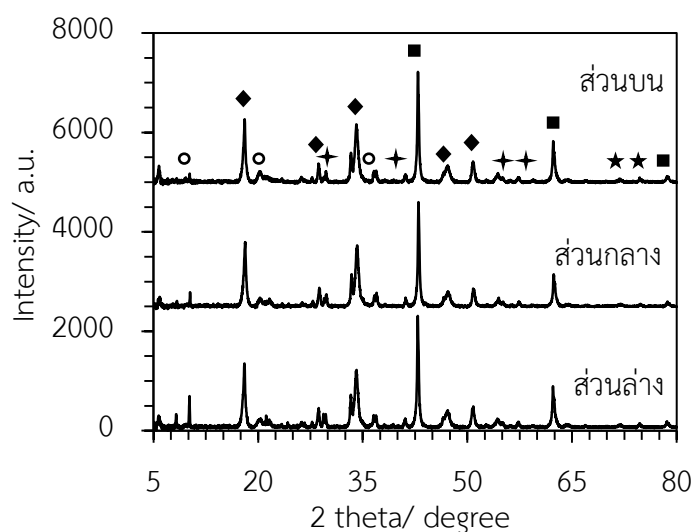
^ง ใช้สำหรับเป็นสารรีเอเจนต์

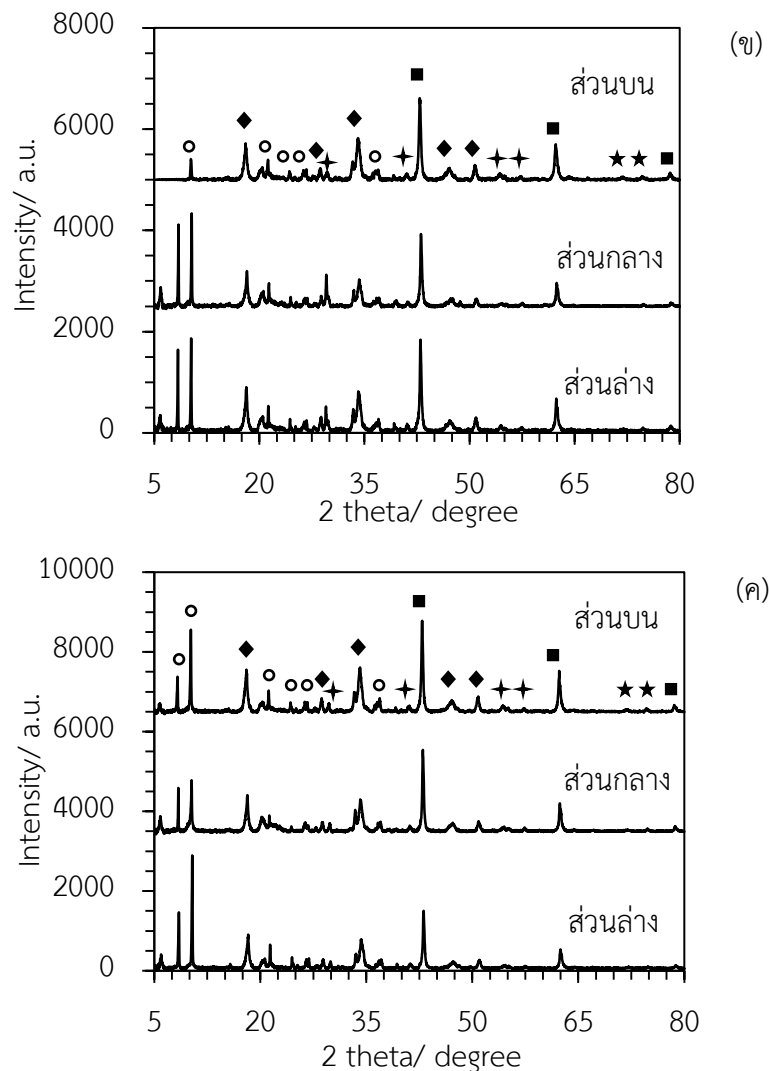
^ฉ วิเคราะห์ใช้วิธีมาตรฐาน ISO 2098-1972 โดยเครื่องคาร์ลฟิสเซอร์ (Karl-Fischer titrator) รุ่น V20

^ด วิเคราะห์ใช้วิธีมาตรฐาน ISO 2098-1972

^ข วิเคราะห์ใช้วิธีมาตรฐาน AOAC (2005) 985.35/ICP-OES

4.4 การวิเคราะห์การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง





รูปที่ 4.15 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ ก) 60 องศาเซลเซียส ข) 80 องศาเซลเซียส ค) 100 องศาเซลเซียส ภาวะทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัมในของผสมน้ำมันปาล์มและ C₁₀ FAME; อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที; อัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที (สัญลักษณ์: ○=แคลเซียมกลีเซอรอกไซด์; ◆=Ca(OH)₂; ■= MgO; ★ = MgAl₂O₄ และ † = Ca₁₂Al₁₄O₃₃.)

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอลจะให้เมทิลเอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ซึ่งการสะสมของกลีเซอรอลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการดำเนินปฏิกิริยา ก่อให้เกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างแคลเซียมออกไซด์และกลีเซอรอล เกิดการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาไปเป็นแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์ (calcium glycerolate) ส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากพื้นที่ผิวและความแรงเบสของแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์ต่ำกว่าแคลเซียมออกไซด์ [29]

จากผลการศึกษาผลของตัวแปรดำเนินการต่อค่าผลได้เมทิลเอสเทอร์จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตดิ่งในการทดลองก่อนหน้านี้ จะเห็นได้ว่า ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์มากกว่าผลของอัตราการไหลของเมทานอลหรือผลของอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม ดังนั้น การศึกษาความสัมพันธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในหัวข้อนี้ จึงเลือกวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ในการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างการเกิดแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันบนเบตของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จากรูปที่ 4.15 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตดิ่ง ภาวะทำปฏิกิริยาอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 60 80 และ 100 องศาเซลเซียสปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม รูปแบบ XRD ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.15 (ก)) พบว่า เฟสของแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์ที่ตำแหน่ง 2 theta เท่ากับ 8.4 และ 10.2 องศา มีความสูงพีคเพิ่มขึ้นจากด้านบนมายังด้านล่างของเบตตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดได้ช้า ส่งผลให้กลีเซอรอลในช่วงแรกมีปริมาณน้อย พีคของแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์บริเวณด้านบนของเบตตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีปริมาณน้อย จากนั้นปริมาณแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์จึงเพิ่มขึ้นตามเวลาทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจากความสูงพีคของแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์ที่ตำแหน่งต่างๆ แสดงให้เห็นว่าการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตดิ่งที่ใช้ในงานวิจัยนี้ สามารถเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดี เฉพาะในส่วนล่างของเบตตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น ในขณะที่การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 และ 100 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.15 (ข) และ (ค)) พบพีคของแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์สูงทั่วทุกตำแหน่งของเบตตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสสามารถอธิบายได้ว่าการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิสูง ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างรวดเร็วตั้งแต่ส่วนบนของเบตตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดกลีเซอรอลปริมาณมาก ซึ่งมีโอกาสในการเกิดเป็นแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์ได้มากกว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้น จากความสามารถในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ทั่วทั้งเบตของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สามารถผลิตร้อยละเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์สูงได้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากโพลีไมด์ธรรมชาติสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูง การศึกษาผลของตัวแปรดำเนินการต่อการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพลีไมด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ข้อสรุป ดังนี้

5.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากโพลีไมด์ธรรมชาติที่ใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในงานวิจัยนี้ สามารถเตรียมได้ง่ายโดยใช้วิธีการผสมเชิงกายภาพ และทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดรีดด้วยมือ

5.1.2 การผสม C_{10} FAME เป็นสารอิมัลซิไฟเออร์ในน้ำมันปาล์มในช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยาด้วยเมทานอล ช่วยเพิ่มความเข้ากันระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นและร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้น

5.1.3 ภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการผลิตอย่างต่อเนื่องของไบโอดีเซลและกลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพลีไมด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง คือ อัตราการไหลของเมทานอล 2.2 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม และ WHSV 0.42 มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง ให้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 92.3 โดยน้ำหนัก และกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 93.65 โดยน้ำหนัก

5.1.4 การป้อนสารผสมระหว่างน้ำมันปาล์ม และ C_{10} FAME ในอัตราส่วนร้อยละ 80:20 โดยน้ำหนัก ไม่มีผลต่อการเพิ่มร้อยละเมทิลเอสเทอร์แต่จะช่วยให้เสถียรภาพ (stable) ของการผลิตเมทิลเอสเทอร์ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงตลอดการทดลอง

5.1.5 การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้ทั่วทั้งเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้สามารถผลิตร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้นและได้กลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์สูง

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 โดโลไมต์ธรรมชาติที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละครั้งควรมาจากแหล่งเดียวกัน เพื่อให้ได้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่

5.2.2 น้ำมันปาล์มที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในแต่ละครั้งควรมาจากกระบวนการผลิตเดียวกัน เพื่อควบคุมคุณภาพของน้ำมันปาล์ม

5.2.3 ทำการปรับปรุงร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ให้ได้มาตรฐานตามเกณฑ์ของกรมธุรกิจพลังงาน คือ เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีแนวคิดในการปรับปรุงร้อยละเมทิลเอสเทอร์โดยการเพิ่มความสูงของเบดตัวเร่งปฏิกิริยา หรือการต่อเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเป็นอนุกรมสำหรับทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน เพื่อให้สารตั้งต้นมีเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น

5.2.4 ศึกษาเสถียรภาพของการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยการเพิ่มเวลาดำเนินการให้มากขึ้น โดยทำปฏิกิริยาอย่างน้อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รายการอ้างอิง

- [1] Singh, S.; and Singh, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel : A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **14** (2010) : 200-216.
- [2] Issariyakul, T.; and Dalai, A. K. Biodiesel from vegetable oils. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **31** (2014) : 446-471.
- [3] สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. สถิติการเกษตรของประเทศไทย ปี ๒๕๕๘. 314-316 ถนนบำรุงเมือง ป้อมปราบฯ กรุงเทพฯ 10100 : โรงพิมพ์สำนักงานพระพุทธศาสนาแห่งชาติ, 2559.
- [4] วิชณีย์ ออมทรัพย์สิน. การแปรรูปปาล์มน้ำมัน. ใน กรมวิชาการเกษตร, บรรณาธิการ. ปาล์ม น้ำมัน, 128-146. [ออนไลน์], แหล่งที่มา : <http://www.doa.go.th/palmsurat/images/e-book/compressed.pdf> [2559, กรกฎาคม 27].
- [5] Avhad, M.R.; and Marchetti, J.M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **50** (2015) : 696-718.
- [6] Boro, J.; Deka, D.; and Thakur, A. J. A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **16** (2012) : 904-910.
- [7] Demirbas, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. Energy Conversion and Management, **50** (2009) : 14-34.
- [8] Ma, F.; and Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. Bioresour. Technol., **70** (1999) : 1-15.
- [9] กรมธุรกิจพลังงาน. การศึกษาดูงานเกี่ยวกับการผลิตและผลผลิตจากไบโอดีเซล ตามแผนจัดการความรู้ ประจำปีงบประมาณ 2553. [ออนไลน์], แหล่งที่มา : http://www.doeb.go.th/kmv2/news/cause_biodesel.pdf [2559, กรกฎาคม 26].
- [10] พิสมัย เจนวนิชปัญจกุล และลลิตา อัดนโถ. รอบรู้เรื่องราวไบโอดีเซล. สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.), 2549.
- [11] กรมธุรกิจพลังงาน. กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2556 ราชกิจจานุเบกษา เล่ม 130 ตอนพิเศษ 158 ง, 15-19.

- [ออนไลน์], แหล่งที่มา : <http://www.ratchakitcha.soc.go.th/DATA/PDF/2556/E/158/15.PDF> [2559, สิงหาคม 25].
- [12] The soap and detergent association glycerine & oleochemical division. Glycerine: an over review. New York : The soap and detergent association, 1990.
- [13] Tan, H. W. ; Abdul Aziz, A. R. ; and Aroua, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material : A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **27** (2013) : 118-127.
- [14] กระทรวงอุตสาหกรรม. ยกเลิกและกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมกลีเซอรินบริสุทธิ์ราชกิจจานุเบกษา เล่ม 112 ตอนที่ 91 ง. [ออนไลน์], แหล่งที่มา : http://kb.psu.ac.th/psukb/bitstream/2553/2578/3/244062_app.pdf [2559, กรกฎาคม 27].
- [15] SRS engineering corporation biodiesel technology. Glycerin in biodiesel. [ออนไลน์], แหล่งที่มา : www.srsengineering.com [2559, กันยายน 25].
- [16] Yang, F.; Hanna, M. A.; and Sun, R. Value-added uses for crude glycerol—a byproduct of biodiesel production. Biotechnology for Biofuels, **5** (2012) : 13-23.
- [17] Wendisch, V.F.; Lindner, S.N.; and Meiswinkel, T.M. Use of glycerol in biotechnological applications. [ออนไลน์], แหล่งที่มา : <http://www.intechopen.com/books/biodiesel-quality-emissions-and-byproducts/use-of-glycerol-in-biotechnological-applications> [2559, สิงหาคม 25].
- [18] Fan, X.; Burton, R.; and Zhou, Y. Glycerol (byproduct of biodiesel production) as a source for fuels and chemicals—mini review. The Open Fuels & Energy Science Journal, **3** (2010) : 17-22.
- [19] Talebian-Kiakalaieh, A.; Saidina Amin, N. A.; and Mazaheri, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. Applied Energy, **104** (2013) : 683-710.
- [20] Arzamendi, G.; Campo, I.; Arguiñarena, E.; Sánchez, M.; Montes, M.; and Gandía, L. M. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/ alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH. Chemical Engineering Journal, **134** (2007) : 123-130.
- [21] Campanati, M.; Fornasari, G.; and Vaccari, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. Catalysis Today, **77** (2003) : 299-314.

- [22] Perego, C. and P. Villa, Catalyst preparation methods. Catalysis Today, **34** (1997) : 281-305.
- [23] ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย และชนิดา หิณูชีระนันท์. เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา. ภา.พญาไท แขวง วังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330 : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2556.
- [24] Roschat, W.; Siritanon, T.; Kaewpuang, T.; Yoosuk, B.; and Promarak, V. Economical and green biodiesel production process using river snail shells-derived heterogeneous catalyst and co-solvent method. Bioresource Technology, **209** (2016) : 343-50.
- [25] Yang, Z.; and Xie, W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. Fuel Processing Technology, **88** (2007) : 631-638.
- [26] Kouzu, M. ; and Hidaka, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. Fuel, **93** (2012) : 1-12.
- [27] Refaat, A.A. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. Environmental Science and Technology, **8** (2011) : 203-221.
- [28] Girish, N.; Niju, S. P.; Begum, K.M.M.S.; and Anantharaman, N. Utilization of a cost effective solid catalyst derived from natural white bivalve clam shell for transesterification of waste frying oil. Fuel, **111** (2013) : 653-658.
- [29] Kouzu, M.; Tsunomori, M.; Yamanaka, S.; and Hidaka, J. Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. Advanced Powder Technology, **21** (2010) : 488-494.
- [30] Kouzu, M.; Hidaka, J.; Komichi, Y.; Nakano, H.; and Yamamoto, M. A process to transesterify vegetable oil with methanol in the presence of quick lime bit functioning as solid base catalyst. Fuel, **88** (2009) : 1983-1990.
- [31] Taufiq-Yap, Y. H. ; Lee, H. V. ; Yunus, R. ; and Juan, J. C. Transesterification of non-edible jatropha curcas oil to biodiesel using binary Ca-Mg mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition. Chemical Engineering Journal, **178** (2011) : 342-347.
- [32] Buasri, A.; Rochanakit, K.; Wongvitvichot, W.; Masa-ard, U.; and Loryuenyong, V. The application of calcium oxide and magnesium oxide from natural dolomitic rock for biodiesel synthesis. Energy Procedia, **79** (2015) : 562-566.

- [33] Correia, L.M.; Campelo, N.S.; Novaes, D.S.; Cavalcante, C.L.; Cecilia, J.; Rodríguez-Castellón, E.; and Vieira, R.S. Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production. Chemical Engineering Journal, **269** (2015) : 35-43.
- [34] Jaiyen, S.; Naree, T.; and Ngamcharussrivichai, C. Comparative study of natural dolomitic rock and waste mixed seashells as heterogeneous catalysts for the methanolysis of palm oil to biodiesel. Renewable Energy, **74** (2015) : 433-440.
- [35] Geoscience News and Information. Dolomite. [ออนไลน์], แหล่งที่มา : <http://www.geology.com/rocks/dolomite.shtml> [2559, สิงหาคม 27].
- [36] บริษัท ภัทรกานต์ เทรตติ้ง จำกัด. แร่โดโลไมต์. [ออนไลน์], แหล่งที่มา : <http://www.pattarakan.com/product.php?id=5> [2559, สิงหาคม 27].
- [37] Chen, G.; Shan, R.; Shi, J.; and Yan, B. Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts. Bioresource Technology, **171** (2014) : 428-32.
- [38] Behzadi, S.; and Farid, M.M. Production of biodiesel using a continuous gas-liquid reactor. Bioresource Technology, **100** (2009) : 683-9.
- [39] Hu, S.; Wen, L.; Wang, Y.; Zheng, X.; and Han, H. Gas-liquid countercurrent integration process for continuous biodiesel production using a microporous solid base KF/CaO as catalyst. Bioresource Technology, **123** (2012) : 413-8.
- [40] Son, S. M. ; and Kusakabe, K. Transesterification of sunflower oil in a countercurrent trickle-bed reactor packed with a CaO catalyst. Chemical Engineering and Processing, **50** (2011) : 650-654.
- [41] Ngamcharussrivichai, C.; Meechan, W.; Ketcong, A.; Kangwansaichon, K.; and Butnark, S. Preparation of heterogeneous catalysts from limestone for transesterification of vegetable oils - Effects of binder addition. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **17** (2011) : 587-595.
- [42] Bournay, L.; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G.; and Chodorge, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the

quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. Catalysis Today, **106** (2005) : 190-192.

- [43] Nanda, M.; Yuan, Z.; Qin, W.; Poirier, M.; and Chunbao, X. Purification of crude glycerol using acidification: Effects of acid types and product characterization. Austin journal of chemical engineering, **1** (2014) : 1004-1010.
- [44] Strekopytov, S.; and Exley, C. Thermal analyses of aluminium hydroxide and hydroxyaluminosilicates. Polyhedron, **25** (2006) : 1707-1713.
- [45] Villain, G.; Thiery, M.; and Platret, G. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gamma densimetry. Cement and Concrete Research, **37** (2007) : 1182-1192.
- [46] Contreras, C.A.; Sugita, S.; and Ramos, E. Preparation of sodium aluminate from basic aluminium sulfate. Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal, **8** (2006) : 122-129.
- [47] วรากรณ์ มีจันทร์. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากโดโลไมต์ธรรมชาติสำหรับทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันพืช. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [48] Jindapon, W.; Kuchonthara, P.; and Ngamcharussrivichai, C. Biodiesel production over Ca, Zn, and Al mixed compounds in fixed-bed reactor: Effects of premixing catalyst extrudates with methanol, oil, and fatty acid methyl esters. Fuel Processing Technology, **148** (2016) : 67-75.
- [49] Thompson, J.C.; and He, B.B. Characterization of crude glycerol from biodiesel. Applied Engineering in Agriculture, **22** (2004) : 261-265.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันปาล์ม

ตัวอย่างการคำนวณอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันปาล์ม

มวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์ม	847 กรัมต่อโมล
ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์ม	0.9 กรัมต่อมิลลิลิตร
มวลโมเลกุลของเมทานอล	32.04 กรัมต่อโมล
ความหนาแน่นของเมทานอล	0.79 กรัมต่อมิลลิลิตร

อัตราการไหลเมทานอล 1.34 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการไหลน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที

$$\text{โมลของน้ำมันปาล์ม คิดเป็น} \frac{0.9 \times 0.9}{847} = 0.000956 \text{ โมล}$$

$$\text{โมลของเมทานอล คิดเป็น} \frac{1.34 \times 0.79}{32.04} = 0.03304 \text{ โมล}$$

ดังนั้น อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม เท่ากับ 0.03304 : 0.000956
หรือ 34.5 : 1

ภาคผนวก ข
การคำนวณปริมาณเมทิลเอสเทอร์



รูป ข.1 โครมาโทแกรมของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลอง

ข.1 สมการคำนวณปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

$$\text{ร้อยละเมทิลเอสเทอร์} = \frac{\text{ผลรวมพื้นที่ของเมทิลเอสเทอร์} \times \text{น้ำหนักสารมาตรฐาน} \times 100}{\text{พื้นที่ของสารมาตรฐาน} \times \text{น้ำหนักสารตัวอย่างที่ปราศจาก C}_{10} \text{ FAME}}$$

$$\text{น้ำหนัก C}_{10} \text{ FAME ในสารตัวอย่าง} = \frac{\text{พื้นที่ของ C}_{10} \text{ FAME} \times \text{น้ำหนักสารมาตรฐาน}}{\text{พื้นที่ของสารมาตรฐาน}}$$

$$\text{น้ำหนักสารตัวอย่างที่ปราศจาก C}_{10} \text{ FAME} = \text{น้ำหนักสารตัวอย่าง} - \text{น้ำหนัก C}_{10} \text{ FAME}$$

ข.2 สมการคำนวณปริมาณ C₁₀ FAME (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

$$\text{ร้อยละ C}_{10} \text{ FAME} = \frac{\text{พื้นที่ของ C}_{10} \text{ FAME} \times \text{น้ำหนักสารมาตรฐาน} \times 100}{\text{พื้นที่ของสารมาตรฐาน} \times \text{น้ำหนักสารตัวอย่าง}}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ตาราง ข.1 ผลการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (GC)

เวลา (นาที)	พื้นที่ใต้กราฟ
5.773	112921
13.172	361542
14.283	1012720
15.143	28518
15.415	364667
15.883	80076

ที่เวลา 5.773 นาที ปรากฏพีคของ C10

ที่เวลา 13.172 นาที ปรากฏพีคของ C16

ที่เวลา 14.283 นาที ปรากฏพีคของสารมาตรฐาน (C17)

ที่เวลา 15.143 นาที ปรากฏพีคของ C18:0

ที่เวลา 15.415 นาที ปรากฏพีคของ C18:1

ที่เวลา 15.883 นาที ปรากฏพีคของ C18:2

น้ำหนักของสารตัวอย่าง 0.0447 กรัม

น้ำหนักของสารมาตรฐาน (C17) 0.0448 กรัม

$$\text{น้ำหนัก } C_{10} \text{ FAME ในสารตัวอย่าง} = \frac{112921 \times 0.0448}{1012720} = 0.005 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักสารตัวอย่างที่ปราศจาก } C_{10} \text{ FAME} = 0.0447 - 0.005 = 0.0397 \text{ กรัม}$$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละเมทิลเอสเทอร์} &= \frac{(361542+28518+364667+80076) \times 0.0448 \times 100}{1012720 \times 0.0397} \\ &= 93.02 \end{aligned}$$

$$\text{ร้อยละ } C_{10} \text{ FAME} = \frac{112921 \times 0.0448 \times 100}{1012720 \times 0.0447} = 11.18$$

ภาคผนวก ค
การคำนวณค่า WHSV

การคำนวณค่า WHSV

$$\text{WHSV} = \frac{\text{อัตราการไหลเชิงปริมาตรของน้ำมันปาล์ม}}{\text{น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา}}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

กำหนดอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 130 กรัม

$$\begin{aligned} \text{WHSV} &= \frac{0.9 \text{ มิลลิลิตรต่อนาที} \times 60 \text{ นาที}}{\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา } 130 \text{ กรัม} \times 1 \text{ ชั่วโมง}} \\ &= 0.42 \text{ มิลลิลิตร/กรัม-ชั่วโมง} \end{aligned}$$

ภาคผนวก ง

การวิเคราะห์สมบัติของกลีเซอรอลดิบ

ง.1 วิเคราะห์ความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบที่ได้จากงานวิจัย

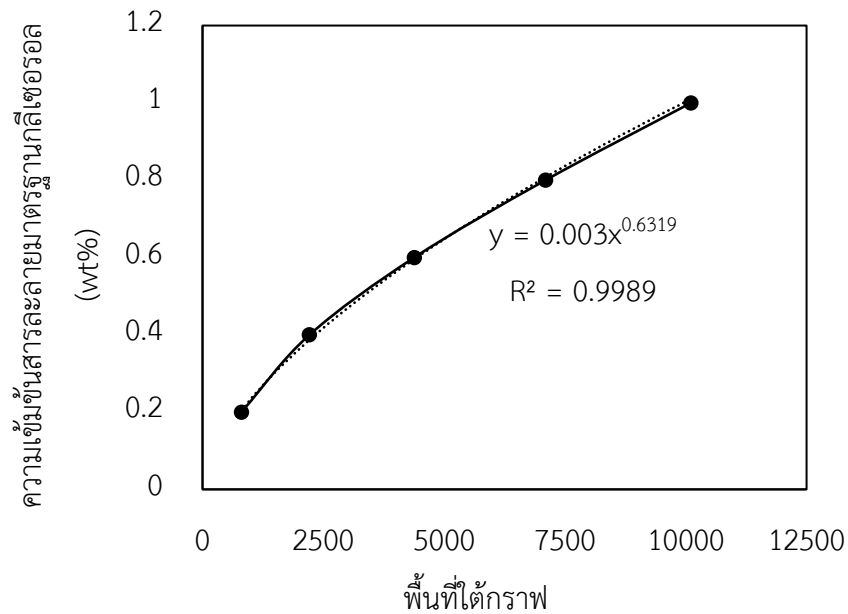
เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอลคือ เครื่องลิควิดโครมาโทกราฟีสมรรถนะสูง (high-performance liquid chromatography: HPLC) โดยมีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ ดังนี้

- คอลัมน์ : Prevailcarbohydrate ขนาด 250 x 4.6 มิลลิเมตร
- เครื่องตรวจวัด : Evaporative Light Scattering Detector; ELSD
- วัสดุภาคเคลื่อนที่ ได้แก่ อะซิโตนไนโตร ในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.0004 นอร์มอล ในอัตราส่วน 80:20
- อัตราการไหล : 1 มิลลิลิตรต่อนาที
- อุณหภูมิคอลัมน์ : ที่อุณหภูมิห้อง
- ปริมาตรวิเคราะห์ : 20 ไมโครลิตร

สร้างกราฟมาตรฐานความเข้มข้นของสารละลายกลีเซอรอลจากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกลีเซอรอลมาตรฐานกับพื้นที่ใต้กราฟ จะได้สมการเพื่อใช้ในการคำนวณปริมาณกลีเซอรอลในสารตัวอย่าง

ตาราง ง.1 ความเข้มข้นสารละลายกลีเซอรอลมาตรฐานกับพื้นที่ใต้กราฟ

สารละลายมาตรฐานกลีเซอรอล (wt%)	พื้นที่ใต้กราฟ
0.2	805.66
0.4	2215.498
0.6	4383.695
0.8	7098.393
1	10109.667
สารละลายตัวอย่าง 0.5037	2902.395



รูป ง.1 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของสารละลายกลีเซอรอล

ง.2 วิเคราะห์ปริมาณแก้ว

วิเคราะห์ปริมาณแก้วใช้วิธีมาตรฐาน ISO 2098-1972 โดยการชั่งกลีเซอรอลดิบที่ได้จากปฏิกิริยา 1 กรัม ใส่ลงในเบ้ากระเบื้อง จากนั้นนำไปเผาในเตาเผา ยี่ห้อ Protherm furnace รุ่น PLF 160/9 ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

$$\text{ร้อยละโดยมวลของปริมาณแก้ว} = \frac{\text{น้ำหนักของสารคงเหลือหลังจากการเผา}}{\text{น้ำหนักของกลีเซอรอลเริ่มต้น}} \times 100$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสุภาพรรณ เรืองอยู่ เกิดเมื่อวันที่ 28 กันยายน พ.ศ. 2534 ที่จังหวัดปทุมธานี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ปีการศึกษา 2556 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2557

