



วิทยานิพนธ์

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำเพื่อผลิต
ไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

**TRANSESTERIFICATION OF JATROPHA OIL TO
BIODIESEL USING HETEROGENEOUS CATALYSTS**

นายคณินทร์ เอี่ยมจิตต์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พ.ศ. 2551



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญญา

วิศวกรรมเคมี

สาขา

วิศวกรรมเคมี

ภาควิชา

เรื่อง ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันสนำดำเพื่อผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่ง
ปฏิกริยาวิวิธพันธุ์

Transesterification of Jatropha Oil to Biodiesel using Heterogeneous Catalysts

นามผู้วิจัย นายคณินท์ เข้มมจิตต์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์กานติส สุดสาคร, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนา, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนา, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์วินัย อาจคงหาญ, M.A.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ 5 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2551

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำเพื่อผลิต
ไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

Transesterification of Jatropha Oil to Biodiesel using Heterogeneous Catalysts

โดย

นายคณินทร์ เอี่ยมจิตต์

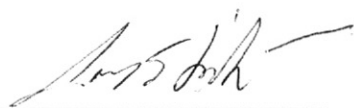
เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2551

ถณนพธ์ เอ่ยมจกดต์ 2551: ปฏกกรรยทรนส้เอสเทอร์รฟเคซันของน้มนสนุด้เพื่อผลดบ
โอดีเซลโดยอ้ตัวร่งปฏกกรรยวทรพ่นฐ์ ปรรณวทรศกรรรมศตรมหบบันจกด (วทรกรรรม
เคมร) สขขวทรกรรรมเคมร ภควทรวทรกรรรมเคมร อคจรย้ที่ปรกษยวทรนพ่นฐ์หลก:
ผู้ช่วยศตรครจรย้กนคส สดศตร, Ph.D. 113 น้

นการผลดบโอดีเซลจากปฏกกรรยทรนส้เอสเทอร์รฟเคซันโดยท่วไปมกนยมอ้ตัวร่ง
ปฏกกรรยเอกพ่นฐ์นคเบสสำหรับทำปฏกกรรย แต่ผลที่เกดจันจากกระบวนการผลดด้วยวทรดงกล่ว
ก่อให้เกดปัญหาด้านส้งแวดล้อมและกระบวนการแยกตัวร่งปฏกกรรยออกจากผลดภณท์ งานวทร
นจ้งได้พ่นนการกระบวนการทำปฏกกรรยทรนส้เอสเทอร์รฟเคซันเพื่อจกดปัญหที่เกดจันด้วยการ
อ้ตัวร่งปฏกกรรยวทรพ่นฐ์ซึ่งมรสถานะเป็นของแ่ง สามารถแยกออกจากผลดภณท์ได้โดยการ
กรองหรือตกตะกอน โดยศกษยถงสภาวะ และนคของตัวร่งปฏกกรรยวทรพ่นฐ์ที่เหมาะสมนการ
ส้งเคราะห้บโอดีเซลจากน้มนสนุด้คบกับเมทานอลโดยเลอกทำการศกษยและเปรยบเทยบ
ประสทธภพของตัวร่งปฏกกรรยวทรพ่นฐ์ 3 นคได้แ่ แคลเซยมออกซด (CaO) โพแทสเซยม
ออกซดบนตัวร่งบแคลเซยมออกซด (K_2CO_3/CaO) และ แมกนเซยม-อะลูมเนยม ไฮดรเทล
ซดท์ ซึ่งผลปรกฏว่ ตัวร่งปฏกกรรยโพแทสเซยมออกซดบนตัวร่งบแคลเซยมออกซด
สามารถส้งเคราะห้บโอดีเซลได้ปรมาณสูงถงร้อยละ 95.6 ที่สภาวะการทำปฏกกรรยที่อุณหภูมิ 63
°C สดส่วนมอลของเมทานอลค่อน้มนสนุด้ 15 ค่อ 1 ปรมาณตัวร่งปฏกกรรย ร้อยละ 7 ของ
น้มนกน้มนสนุด้ โดยที่เคตระไฮดรฟูแรน (THF) เป็นตัวทละลายร่วมที่เหมาะสมที่สุดซึ่ง
เคมอ้เข้าไปนปฏกกรรยปรมาณร้อยละ 20 โดยน้มนกของสนุด้ ผลการศกษยความเร็วรอบนการ
กวนในช่ว 300 ถง 700 รอบค่อนาที่ พบว่ให้ปรมาณเมทลเอสเทอร์ที่ส้งเคราะห้ได้ไม่แตกต่าง
กน ส่วนตัวร่งปฏกกรรยแคลเซยมออกซดและแมกนเซยม-อะลูมเนยม ไฮดรเทลซดท์สามารถ
ส้งเคราะห้บโอดีเซลจากน้มนสนุด้คบได้สูงสดร้อยละ 70.6 และ 76.1 ตามลำดับ สำหรับการ
ครวจวดคณสมบทธของบโอดีเซลที่ส้งเคราะห้ได้พบว่อยู่ในเกณท์มาตรฐานของกรมรกร
พล้งงาน ยกเวนค่าความเป็นกรดที่สูงถง 1.77 mgKOH/g โดยยงคมีค่าเกนมาตรฐานซึ่งไม่ควรสูง
กว่ 0.5 mgKOH/g ซึ่งสามารถแก้ปัญหาดงกล่วได้โดยพ่นนขั้นตอนการก้จกดครดขม่นอิสระน
น้มนสนุด้คบเรมต้นด้วยการใช้กรดซลฟูรค (H_2SO_4) ทำปฏกกรรยเอสเทอร์รฟเคซัน



ลายม่อชื่อนลศด



ลายม่อช้อคจรย้ที่ปรกษยวทรนพ่นฐ์หลก

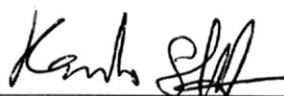
23 / 04 / 51

Kanin Aiemjit 2008: Transesterification of Jatropha Oil to Biodiesel using Heterogeneous Catalysts. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Assistant Professor Kandis Sudsakorn, Ph.D. 113 pages.

Biodiesel production via transesterification reaction generally utilizes homogeneous base catalysts. However, such process results in both environmental and separation problems. This thesis develops transesterification using heterogeneous solid catalyst in order to solve the problems by which the catalyst can be filtered out from the products. Suitable solid catalyst and reaction condition were investigated for the biodiesel production from Jatropha oil and methanol. Three heterogeneous catalysts were studied and compared their performances including calcium oxide (CaO), potassium hydroxide on calcium oxide (K_2CO_3/CaO) and magnesium-aluminium hydrotalcite (Mg-Al hydrotalcite). It was found that the K_2CO_3/CaO gave maximum biodiesel yield of 95.6% at 63°C, 2 h, 15:1 methanol-to-oil molar ratio, 7 wt% catalyst amount, and 20 wt% of THF (the most proper co-solvent). Speeds of stirring between 300 – 700 rpm were studied and found to give similar methyl ester yield. The CaO and Mg-Al hydrotalcite could yield biodiesel production of 70.6 and 76.1, respectively. Analysis on the properties of the synthesized biodiesel was found to comply well with the standards set by the department of energy business except the acid value of 1.77 mgKOH/g which was over the standard value of 0.5 mgKOH/g. This problem, however, could be solved by removing free fatty acids in the original crude Jatropha oil via esterification with sulfuric acid (H_2SO_4) before the biodiesel production step.



Student's signature



Thesis Advisor's signature

23 / 04 / 08

กิตติกรรมประกาศ

ผู้จัดทำขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์กานติส สุดสาคร ประธานกรรมการ ที่ให้คำปรึกษาเกี่ยวกับการทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังให้คำแนะนำในการแก้ปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นระหว่างการทำวิทยานิพนธ์ จนวิทยานิพนธ์นี้เสร็จสมบูรณ์ รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย กรรมการวิชาเอก

ขอขอบคุณ โครงการเคยู-ไบโอดีเซล (KU-Biodiesel) ที่ให้ความอนุเคราะห์น้ำมันสุญุดำดิบสำหรับการทำวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา X-Ray Diffraction (XRD) เจ้าหน้าที่ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือ และสถานที่ในการทำงานวิจัย ตลอดจนผู้มีส่วนช่วยเหลือให้งานวิจัยนี้สำเร็จ

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับเงินทุนสนับสนุนการวิจัยจาก สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (KURDI) และโครงการพัฒนานักศึกษาศึกษาและวิจัยด้านวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำ ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และ รองศาสตราจารย์ เพ็ญจิตร ศรีนพคุณ ที่คอยให้ความช่วยเหลือ เป็นกำลังใจ รวมทั้งเป็นแรงจูงใจให้ผู้จัดทำสามารถทำวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

กณินท์ เอี่ยมจิตต์

มีนาคม 2551

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(3)
สารบัญภาพ	(4)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
ขอบเขตงานวิจัย	3
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
การตรวจเอกสาร	5
พลังงานทดแทน	5
ไบโอดีเซล	6
ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสบู่ดำ	15
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน	22
ปฏิกิริยาอะคะตะไลซิสสำหรับสังเคราะห์ไบโอดีเซล	23
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	28
การวิเคราะห์คุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา	31
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	34
อุปกรณ์และวิธีการ	39
อุปกรณ์	39
วิธีการ	41
ผลและวิจารณ์	51
การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	51
การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน	61
ผลการทดสอบคุณสมบัติบางประการของไบโอดีเซล	86
สรุปและข้อเสนอแนะ	88
สรุป	88

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ข้อเสนอแนะ	89
เอกสารอ้างอิง	90
ภาคผนวก	97
ภาคผนวก ก ตัวอย่างการคำนวณปริมาณการใช้สารตั้งต้น	98
ภาคผนวก ข โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซ	
โครมาโตกราฟฟี	101
ภาคผนวก ค การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์	103
ภาคผนวก ง การกำจัดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน	106
ภาคผนวก จ วิธีการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	109
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	113

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	คุณสมบัติโดยทั่วไปของไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล	8
2	รายละเอียดข้อกำหนดทางคุณภาพของไบโอดีเซลตามมาตรฐานของกรม ธุรกิจพลังงาน	12
3	สรรพคุณทางยาของสบู่ดำ	19
4	ประโยชน์ของสบู่ดำในการป้องกันและกำจัดศัตรูพืช	20
5	องค์ประกอบของกรดไขมันที่พบในน้ำมันสบู่ดำ	21
6	ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสที่ใช้ในอุตสาหกรรม	27
7	ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	55
8	ผลการทดสอบคุณสมบัติบางประการของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้เปรียบ เทียบกับค่ามาตรฐานของกรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน	86

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1	แผนผังกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน
2	ส่วนต่างๆ ของต้นสบู่ดำ
3	จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบ่งตามประเภทที่ใช้ในอุตสาหกรรม
4	อุปกรณ์สำหรับการทดลองทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน
5	ไฮโดรมิเตอร์ เครื่องมือทดสอบความหนาแน่น
6	วิสโคมิเตอร์ เครื่องมือทดสอบความหนืด
7	เครื่องมือทดสอบจุดหมอก
8	Pensky-Martens closed flash tester เครื่องมือทดสอบจุดวาบไฟ
9	การวิเคราะห์สารประกอบในเชิงเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ด้วยเครื่อง XRD
10	การวิเคราะห์สารประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/CaO ด้วยเครื่อง XRD
11	การวิเคราะห์สารประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Mg-Al hydrotalcite ด้วยเครื่อง XRD
12	ผลการวิเคราะห์การสลายตัวเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์
13	ผลการวิเคราะห์การสลายตัวเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์
14	ผลการวิเคราะห์การสลายตัวเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์
15	การจัดเรียงตัวของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮดรอกไซด์จากการเผาที่อุณหภูมิสูง
16	อิทธิพลของการเติมตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ในระบบของแคลเซียมออกไซด์
17	อิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในระบบของแคลเซียมออกไซด์

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
18	ผลการศึกษาร้อยละของการสูญเสียเมทานอลจากระบบเนื่องจากความร้อนที่เวลา 0 ถึง 300 นาที โดยใช้น้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิต่างกัน	65
19	อิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในระบบของแคลเซียมออกไซด์เมื่อใช้ระบบหล่อเย็นที่อุณหภูมิ 2 °C	66
20	อิทธิพลของสัดส่วนโมลของเมทานอลกับน้ำมันสนูปดำในระบบของแคลเซียมออกไซด์	68
21	อิทธิพลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาในระบบของแคลเซียมออกไซด์	69
22	อิทธิพลของปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน	71
23	อิทธิพลของการเติมตัวทำละลายร่วมปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนักในระบบของโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์	73
24	อิทธิพลของสัดส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมันสนูปดำดิบในระบบของโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์	74
25	อิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในระบบของโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์	76
26	อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในระบบของโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์	77
27	อิทธิพลของความเร็รรอบในการกวนในระบบของโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์	78
28	อิทธิพลการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์	79
29	อิทธิพลของสัดส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมันสนูปดำดิบในระบบของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรแทลไฮด์	81
30	อิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในระบบของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรแทลไฮด์	82

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
31	อิทธิพลของปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮโดรเทลไรท์	83
32	การเปรียบเทียบเมทิลเอสเทอร์จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้ง 3 ชนิด	85

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	= gamma alumina
Al	= aluminium
ASTM	= The American Society for Testing and Materials
B5	= 5 wt% of biodiesel blended with conventional diesel
B20	= 20 wt% of biodiesel blended with conventional diesel
B100	= 100% biodiesel
Ba(OH)_2	= barium hydroxide
BET	= Brunauer-Emmett-Teller
$^{\circ}\text{C}$	= degree celsius
cSt.	= centistokes
CaO	= calcium oxide
CaCO_3	= calcium carbonate
Ca(OH)_2	= calcium hydroxide
D	= density
DTA	= differential thermal analysis
FAME	= fatty acid methyl ester
GC	= gas chromatography
g/l	= gram per liter
g/ml	= gram per milliliter
h	= hour
H_2O	= water
H_2SO_4	= sulfuric acid
HCl	= hydrochloric acid
KOH	= potassium hydroxide
$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$	= potassium carbonate loaded on calcium oxide
MeOH	= methanol
Mo	= molibdinum
Mg	= magnesium

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

N ₂	= nitrogen gas
NaOH	= sodium hydroxide
rpm	= revolution per minute
SO ₂	= sulfur dioxide
SO ₃	= sulfur trioxide
s	= second
TAN	= total acid number
TGA	= thermogravimetric analysis
THF	= tetrahydrofuran
wt %	= percentage by weight
Xe	= xenon
XRD	= X-Ray Diffraction

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำเพื่อผลิต ไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารว

Transesterification of Jatropha Oil to Biodiesel using Heterogeneous Catalysts

คำนำ

จากปัญหาคาบน้ำมันที่ปรับตัวสูงขึ้นประกอบกับปริมาณความต้องการด้านพลังงานที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้ปีพุทธศักราช 2547 ประเทศไทยต้องเสียดุลการค้าจากการนำเข้าน้ำมันปิโตรเลียมให้แก่กลุ่มประเทศผู้ค้าน้ำมันเป็นจำนวนมากถึง 50,622 ล้านดอลลาร์ ซึ่งคิดเป็นมูลค่า 486,656 ล้านบาท (กรมธุรกิจพลังงาน, 2549) เพื่อผลิตน้ำมันสำเร็จรูปและสาหร่ายปโภคต่างๆ รวมไปถึงสินค้าอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับปิโตรเคมีซึ่งทั้งหมดล้วนมีบทบาทสำคัญในการดำรงชีวิตประจำวันของมนุษย์ทั้งสิ้น ด้วยเหตุนี้ทำให้รัฐบาลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้องต่างๆ ได้มีการริเริ่มศึกษาถึงรูปแบบการผลิตและใช้พลังงานทดแทนหรือพลังงานที่มีราคาถูกที่สามารถผลิตใช้ได้เองภายในประเทศ เช่น ก๊าซชีวภาพ ไฮโดรเจน พลังน้ำ พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานชีวมวล และ การใช้น้ำมันเบนซิน ออกเทน 95 และ 91 ที่ผสมกับเอทานอลหรือมีชื่อเรียกทางการค้าว่า แก๊สโซฮอล์ ซึ่งรัฐบาลได้สนับสนุนให้มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน รวมไปถึงการใช้น้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ทดแทนการใช้น้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมในเครื่องยนต์ดีเซลและในระบบอุตสาหกรรมการผลิตต่างๆ ซึ่งปัจจุบันนี้ได้มีหน่วยงานรัฐบาล รัฐวิสาหกิจ และเอกชนหลายหน่วยงาน อาทิเช่น การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) บริษัท โตโยต้า ประเทศไทย จำกัด และโครงการเคยู-ไบโอดีเซล ของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กำลังเร่งศึกษาพัฒนาการผลิต และใช้น้ำมันไบโอดีเซลอีกทั้งยังมีการส่งเสริมให้กลุ่มชาวบ้านและเกษตรกรหันมาปลูกพืชน้ำมันโดยเฉพาะ ปาล์มน้ำมัน และสบู่ดำ เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลและพัฒนาปรับปรุงรูปแบบการใช้ที่ยั่งยืน

น้ำมันสบู่ดำถือเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลที่ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากต้นสบู่ดำสามารถปลูกและเจริญเติบโตได้ทั่วไปในทุกพื้นที่และยังให้ผลผลิตสูง อีกทั้งยังได้มีการวิจัยแล้วว่าน้ำมันสบู่ดำสามารถนำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลทางการเกษตรได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์ใดๆ ก่อนการนำมาใช้งานซึ่งหลังจากการทดสอบน้ำมันไบโ

ดีเซลในเครื่องยนต์ดังกล่าวพบว่า อัตราการสิ้นเปลืองและการสึกหรอของเครื่องยนต์อยู่ในเกณฑ์ปกติ และองค์ประกอบต่างๆของไอเสียที่ปล่อยออกมาอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน นอกจากนี้ องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันสบู่มักมีคุณสมบัติที่เหมาะสมและเอื้อประโยชน์ต่อการผลิตไบโอดีเซล เช่น มีองค์ประกอบของกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวปริมาณสูงกว่าร้อยละ 80 (Foidl *et al.*, 1996) ส่งผลให้ไบโอดีเซลที่ได้มีความหนืดต่ำซึ่งเป็นผลดีต่อระบบในเครื่องยนต์ดีเซล อีกทั้งคุณสมบัติต่างๆของไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากน้ำมันสบู่มักยังอยู่ในเกณฑ์ที่ดีกว่ามาตรฐานของไบโอดีเซลที่กำหนดไว้อีกด้วย

อย่างไรก็ตามไบโอดีเซลสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ คือ ไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันของพืชหรือไขมันจากสัตว์โดยตรง ไบโอดีเซลแบบดัดแปลง และไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ ซึ่งผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันพืช หรือไขมันจากสัตว์กับแอลกอฮอล์ โดยที่ไบโอดีเซลจากกระบวนการนี้ถือเป็นเชื้อเพลิงที่มีคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกับน้ำมันดีเซลมากที่สุดทำให้ไม่มีปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์เมื่อนำมาใช้งาน และได้น้ำมันที่มีความคงตัวมากขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการใช้น้ำมันสบู่มาดัดแปลงเพื่อเป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลโดยผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันกับเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น เมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน ส่วนปฏิกิริยาดังกล่าวจำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งโดยทั่วไปใช้แบบเอกพันธ์ (Homogeneous) ที่มีทั้งชนิดกรดและด่าง ตัวอย่างของกรดที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) และกรดไฮโดรคลอริก (HCl) สำหรับด่าง ได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือ โซเดียมเมทอกไซด์ (Sodium methoxide) ในกระบวนการผลิตของโรงงานน้ำมันไบโอดีเซลทั่วไปมักใช้ด่างในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสามารถให้ผลผลิตที่สูงในเวลาอันรวดเร็ว อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสมีข้อเสียในกระบวนการผลิตคือจำเป็นต้องใช้น้ำในปริมาณมากเพื่อล้างและกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ซึ่งมีผลทำให้เกิดสบู่ในระบบจากปฏิกิริยาซาปอนนิฟิเคชัน (Saponification) ของเบส กับกรดไขมันอิสระ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เสียคุณภาพและได้ปริมาณน้อยกว่าที่คาดหวัง งานวิจัยนี้จึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งหรือที่เรียกกันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) ซึ่งไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นเพื่อลดปัญหาการเกิดสบู่ในกระบวนการล้างผลิตภัณฑ์ และเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถแยกออกจากระบบได้ง่ายโดยการกรองหรือทิ้งไว้ให้ตกตะกอน จึงถือเป็นการลดมลภาวะและปริมาณน้ำเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิต อีกทั้งยังช่วยลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลได้อีกทางหนึ่ง

วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันจากน้ำมันสบู่ดำดิบ
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันจากน้ำมันสบู่ดำดิบ
3. ศึกษาคุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากการสังเคราะห์

ขอบเขตงานวิจัย

1. ใช้ น้ำมันสบู่ดำที่ปลูกและหีบได้ภายในประเทศและเมทานอลเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ปฏิกิริยาแบบกะ (Batch reactor)
2. ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่สนใจศึกษาได้แก่ CaO, K₂CO₃/CaO และ Mg-Al hydrotalcite
3. ศึกษาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยทำการทดลองในช่วง 0-5 ชั่วโมง
4. ศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำดิบโดยทำการทดลองในช่วง 10:1 - 40:1
5. ศึกษาอิทธิพลของการเติมตัวทำละลายร่วมได้แก่ เตตระไฮโดรฟูแรน (THF) และ 1,4-Dioxane โดยเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวทำละลายร่วม
6. ศึกษาปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยทำการทดลองในช่วงปริมาณร้อยละ 0 – 9 โดยน้ำหนัก
7. ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิโดยทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิจุดเดือดของเมทานอล
8. ศึกษาอิทธิพลของความเร็วรอบในการกวนโดยทำการทดลองในช่วง 300-700 รอบต่อนาที
9. ศึกษาถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการใช้มากกว่า 1 ครั้งโดยการนำกลับมาใช้ใหม่
10. ทำการวิเคราะห์สมบัติบางประการของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ ค่าความหนืด ความหนาแน่น จุดหมอก จุดวาบไฟ และค่าความเป็นกรด

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์และสถานะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสนุดำดิบกับเมทานอล
2. ได้ข้อมูลเบื้องต้นเพื่อพัฒนาและผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ต่อไปในอนาคต
3. ได้น้ำมันไบโอดีเซลมาใช้เพื่อเป็นพลังงานทดแทนการนำเข้าน้ำมันปิโตรเลียมจากต่างประเทศ
4. เป็นแนวทางการเพิ่มมูลค่าผลผลิตทางการเกษตรและเป็นการส่งเสริมให้เกษตรกรผู้ปลูกพืชน้ำมันมีรายได้จากการเพาะปลูกและเป็นการช่วยประกันราคาพืชผลในอนาคต

การตรวจเอกสาร

พลังงานทดแทน

ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา เศรษฐกิจทั่วโลกมีการเจริญเติบโตขึ้นอย่างมาก และในขณะเดียวกันก็มีการใช้พลังงานจากแหล่งพลังงานมากขึ้นเป็นเงาตามตัว (อมตะ และคณะ, 2548) มนุษย์ได้พยายามหาแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงที่สะสมอยู่ใต้พิภพเพื่อนำมาใช้ให้เกิดประโยชน์ด้านต่างๆ เช่น อุตสาหกรรม และการเกษตร เป็นต้น แต่จากการนำพลังงานดังกล่าวมาใช้เป็นเวลานาน ทำให้โลกต้องประสบกับภาวะเรือนกระจกที่เกิดจากก๊าซเรือนกระจก (Green house gases) ซึ่งเป็นฉนวนห่อหุ้มโลกไว้ ส่งผลให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้น น้ำแข็งที่ขั้วโลกละลายในอัตราที่ผิดปกติ และยิ่งไปกว่านั้นแนวโน้มการใช้พลังงานของโลกยังคงมีค่าสูงขึ้นทุกปี ซึ่งเป็นการบ่งบอกว่าพลังงานสะสมเหล่านี้จะถูกใช้หมดไปในอีกไม่นานนี้ แต่อย่างไรก็ตาม ยังคงมีพลังงานอยู่หลายรูปแบบซึ่งมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการดำรงชีวิตมนุษย์และการเติบโตของเศรษฐกิจ

แหล่งพลังงานสามารถจัดได้เป็น 2 กลุ่มดังนี้

1. แหล่งพลังงานสะสม (Stored resources)

ได้แก่อน้ำมันดิบ ถ่านหิน และก๊าซธรรมชาติ ซึ่งกว่า 80% ของการใช้พลังงานของโลกในปัจจุบันมาจากแหล่งพลังงานสะสมเหล่านี้และได้มีการทำนายไว้ว่าจะสามารถใช้ได้อีกเพียงไม่กี่ทศวรรษข้างหน้า ยกเว้นถ่านหิน เนื่องจากพลังงานสะสมเหล่านี้เมื่อถูกนำมาใช้โดยกระบวนการเผาไหม้แล้วจะไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก

2. แหล่งพลังงานทดแทน (Renewable resources)

ได้แก่ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานน้ำ พลังงานลม พลังงานจากคลื่น พลังงานจากพืชและสิ่งมีชีวิต เป็นต้น แหล่งพลังงานเหล่านี้สามารถผลิตพลังงานได้ไม่จำกัด และเนื่องมาจากผลกระทบของการใช้พลังงานต่อสิ่งแวดล้อม จึงทำให้ปัจจุบันแหล่งพลังงานเหล่านี้ได้ถูกกล่าวถึงอย่างกว้างขวางโดยเฉพาะพลังงานที่ผลิตจากสิ่งเหลือใช้จากพืชและสัตว์ที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า Biomass แหล่งพลังงานเหล่านี้เป็นแหล่งพลังงานขั้นพื้นฐานของมนุษย์ตั้งแต่อดีตมาบรรพ์มาแล้วโดยมีการ

นำมาใช้เพื่อประกอบอาหาร และทำความร้อน เป็นต้น จนกระทั่งในยุคปัจจุบันได้มีการปรับปรุงและพัฒนาการใช้ Biomass มากขึ้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการใช้ประโยชน์ โดยมีวิธีการดังต่อไปนี้

2.1 การเผาไหม้โดยตรง (Direct combustion) เช่น การเผา Biomass เพื่อให้ความร้อนสำหรับผลิตไอน้ำในการผลิตกระแสไฟฟ้า

2.2 การเปลี่ยนแปลงทางเคมีโดยใช้ความร้อน (Thermo-chemical conversion) เช่น การสลายพันธะด้วยความร้อนสูง (Pyrolysis) การเปลี่ยนไปเป็นก๊าซเชื้อเพลิง เช่น ก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซมีเทน โดยใช้ความร้อนสูง (Gasification) เป็นต้น

2.3 การเปลี่ยนแปลงทางชีวมวล (Biochemical conversion) เช่น กระบวนการหมักเพื่อผลิตเอทานอล (Alcohol fermentation) การหมักโดยไม่ใช้ออกซิเจนเพื่อผลิตก๊าซมีเทน (Anaerobic methane fermentation) การหมักแบบกึ่งใช้อากาศ (Semi-aerobic composting) เป็นต้น

2.4 การดัดแปลงการใช้ Biomass ด้วยวิธีอื่นๆ เช่น การผลิตไบโอดีเซล เป็นต้น

อย่างไรก็ตาม การผลิตและใช้พลังงานจาก Biomass ที่ถูกกล่าวถึงมากที่สุดในตอนนี้คือ ไบโอดีเซลซึ่งถูกผลิตเพื่อทดแทนการใช้น้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมโดยเชื้อเพลิงชนิดนี้ได้มาจากน้ำมันพืช และไขมันสัตว์ ผ่านกระบวนการทางเคมีเกิดเป็นสารที่เรียกว่า อัลคิลเอสเทอร์ (Alkyl ester) ซึ่งมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลที่กลั่นจากปิโตรเลียม สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ดีโดยไม่ต้องมีการดัดแปลงเครื่องยนต์ดีเซล

ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงดีเซลที่ผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ หรือ สาหร่าย โดยมีคุณสมบัติการเผาไหม้เหมือนกับดีเซลจากปิโตรเลียมมาก และสามารถใช้แทนกันได้ นอกจากนี้ยังมีข้อดีหลายอย่าง เช่น มีการเผาไหม้ที่สะอาดกว่า ไอเสียมีคุณภาพดีกว่า เนื่องจากออกซิเจนในไบโอดีเซลมีการสันดาปที่สมบูรณ์กว่าน้ำมันดีเซลปกติ จึงมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้อยกว่า และเนื่องจากไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบในน้ำมัน จึงไม่มีปัญหาเรื่องสารประกอบซัลเฟอร์ที่ปล่อยออกสู่บรรยากาศ นอกจากนี้

ยังมีเขม่าคาร์บอนน้อย ไม่ทำให้เกิดการอุดตันของระบบท่อไอเสียง่าย ช่วยยืดอายุการใช้งานได้เป็นอย่างดี (รติกร, 2549)

1. ประเภทของไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลที่มีการผลิตกันมากที่สุดมีอยู่ด้วยกัน 3 ประเภทใหญ่ๆ ได้แก่

1.1 ไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันของพืชหรือไขมันจากสัตว์โดยตรงเช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันสบู่ดำ หรือน้ำมันจากไขสัตว์ เช่น น้ำมันหมู เป็นต้น ป้อนลงไปเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่ต้องผสมหรือเติมสารเคมีใดๆ อย่างไรก็ตาม สิ่งสำคัญของการใช้น้ำมันพืชโดยตรงคือ ต้องมีการอุ่นน้ำมันในทุกๆ จุดที่น้ำมันผ่าน ได้แก่ ถังน้ำมัน ท่อทางเดินน้ำมัน ชุดกรองน้ำมัน ซึ่งวิธีการใช้น้ำมันประเภทนี้เป็นวิธีที่ได้น้ำมันในราคาถูก แต่การนำมาใช้อย่างเหมาะสมจำเป็นต้องอาศัยความรู้ในการหลอมเหลวไขแข็ง และลดความหนืดของน้ำมัน (อาภาณี, 2549) ที่อุณหภูมิต่ำ น้ำมันพืชยังมีความหนืดสูงขึ้นจนเกิดเป็นไข ทำให้หัวฉีดทำการฉีดน้ำมันให้เป็นฝอยได้ยากและเกิดการสันดาปไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้ น้ำมันพืชยังมีคุณสมบัติที่ระเหยตัวกลายเป็นไอน้ำน้อยมาก ยิ่งทำให้การจุดระเบิดเกิดขึ้นได้ยาก ส่งผลให้เครื่องยนต์ติดยากและหลงเหลือคราบเขม่าเกาะที่หัวฉีด ผนังลูกสูบ แหวนและวาล์วซึ่งถือเป็นความยุ่งยากที่เกิดขึ้นเมื่อใช้น้ำมันพืชโดยตรงในเครื่องยนต์ดีเซล

1.2 ไบโอดีเซลแบบลูกผสม เป็นการผสมน้ำมันพืช หรือน้ำมันสัตว์กับน้ำมันก๊าด หรือน้ำมันดีเซลเพื่อลดความหนืดของน้ำมันพืชลงทำให้ได้น้ำมันไบโอดีเซลที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลให้มากที่สุด เช่น ไบโอดีเซลที่ผสมกับน้ำมันมะพร้าว เรียกว่า โคโคดีเซล (Cocodiesel) อย่างไรก็ตาม น้ำมันที่ได้จากวิธีการนี้เหมาะกับกรณีจำเป็นต้องใช้น้ำมันอย่างเร่งด่วน และใช้กับเครื่องยนต์ที่ใช้งานหนัก ตลอดจนใช้งานที่อุณหภูมิอากาศเขตร้อน

1.3 ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ เป็นไบโอดีเซลที่มีการเปลี่ยนแปลงโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเอสเทอร์ของไตรกลีเซอไรด์ โดยที่ไบโอดีเซลชนิดนี้ถือเป็นที่ยอมรับและผลิตกันโดยทั่วไป เช่น สหพันธรัฐเยอรมัน และสหรัฐอเมริกา เป็นต้น ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์นี้มีคุณสมบัติทางกายภาพใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด และน้ำมันที่ได้มีความคงตัวมากขึ้น ทำใหเมื่อนำมาใช้งานกับเครื่องยนต์แล้วไม่เกิดปัญหาสามารถเติมเข้ากับเครื่องยนต์ดีเซลได้ทุกชนิดทั้งเดิมโดยตรงหรือผสมในอัตราส่วนต่างๆ เช่น B5 หมายถึง การผสมน้ำมันดีเซลกับไบโอดีเซลใน

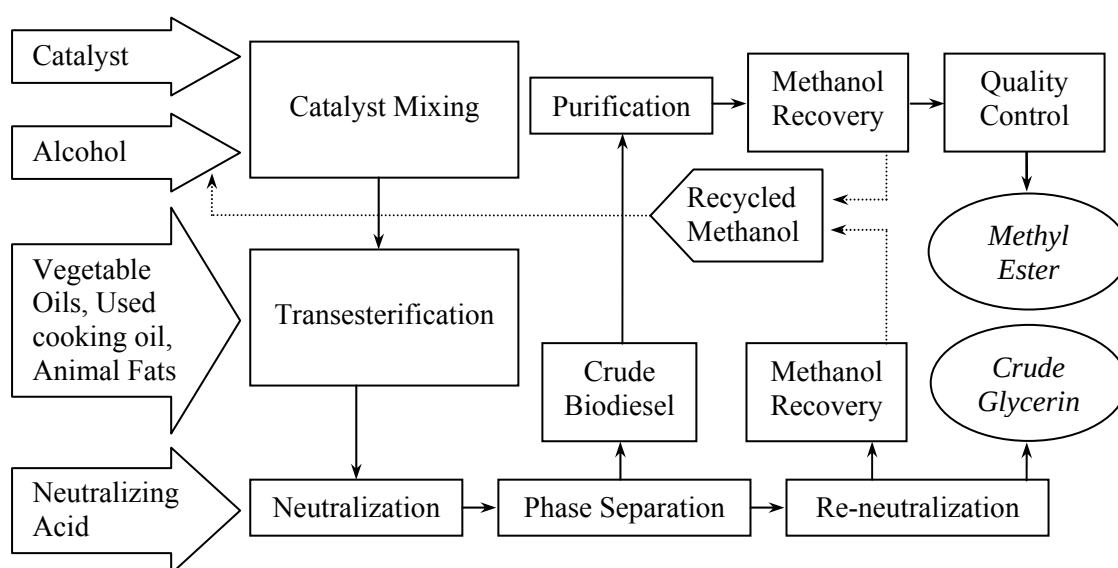
อัตราส่วน 95 ต่อ 5 หรือ B100 หมายถึง ไบโอดีเซล 100% เป็นต้น อย่างไรก็ตามต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์นี้ยังคงมีราคาสูงกว่าไบโอดีเซล ส่งผลให้ปัจจุบัน ไบโอดีเซลยังคงมีราคาสูงกว่าน้ำมันดีเซลถึง 1-2 เท่าตัว ด้วยเหตุนี้ในการใช้ไบโอดีเซลกับเครื่องยนต์มักจะนำน้ำมันดีเซลมาผสมด้วยซึ่งปัจจุบันได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในระบบขนส่งมวลชนเนื่องจากมีราคาที่ไม่ต่างจากน้ำมันดีเซลมากนัก นอกจากนี้การเผาไหม้ยังหมดจด ไม่มีเขม่าหลงเหลือ และจุดวาบไฟของไบโอดีเซลมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้มีความปลอดภัยในระบบขนส่งและเก็บรักษามากขึ้น นอกจากนี้ ค่าซีเทนของไบโอดีเซลซึ่งเป็นดัชนีบ่งบอกถึงคุณภาพการติดไฟของน้ำมันยังคงมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลดังแสดงในตารางที่ 1 ด้วยเหตุนี้ทำให้ปัจจุบันไบโอดีเซลถูกนำมาผสมใช้กับน้ำมันดีเซลจำนวนมากในสถานีเติมน้ำมันแต่ละประเทศรวมถึงประเทศไทยด้วย (อาภาณี, 2549)

ตารางที่ 1 คุณสมบัติโดยทั่วไปของไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล

Fuel property	Diesel	Biodiesel
Fuel standard	ASTMD975	ASTM D6751
Lower heating value, Btu/gal	~129,050	~118,170
Kinematic viscosity, (40 °C)	1.3 to 4.1	4.0 to 6.0
Specific gravity kg/l, (60 °F)	0.85	0.88
Density, lb/gal (15 °C)	7.079	7.328
Water and sediment, vol%	0.05 max	0.05 max
Carbon, wt%	87	77
Hydrogen, wt%	13	12
Sulfur, wt%	0.05 max	0.0 to 0.0024
Boiling point, °C	180 to 340	315 to 350
Flash point, °C	60 to 80	100 to 170
Cloud point, °C	-18 to 5	-3 to 12
Pour point, °C	-35 to -15	-15 to 10
Cetane number	40 to 55	48 to 65
Lubricity SLBOCLE, grams	2,000 to 5,000	>7,000

ที่มา: Tyson (2004)

ไบโอดีเซลชนิดเอสเตอร์นี้สังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) ระหว่างไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ของน้ำมันพืช ไขมันสัตว์ หรือน้ำมันพืชที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว กับแอลกอฮอล์ เช่นเมทานอล หรือ เอทานอล โดยมีกรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันจากไตรกลีเซอไรด์ให้เป็น โมโนอัลคิลเอสเตอร์ (Mono alkyl ester) และกลีเซอริน (Glycerin) ซึ่งมีขั้นตอนในการผลิตในระบบอุตสาหกรรมของไบโอดีเซลแสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 แผนผังกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ริฟิเคชัน

ที่มา : Anonymous (2007)

1. การผสมกันระหว่างแอลกอฮอล์กับตัวเร่งปฏิกิริยา (Mixing of alcohol and catalyst)

ในขั้นตอนนี้แอลกอฮอล์ที่ใช้ส่วนมากคือ เมทานอลซึ่งปกติแล้วในการทำปฏิกิริยาจะใช้ในปริมาณที่มากเกินไปเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์มากขึ้น และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถละลายได้ดีในเมทานอล

2. การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification reaction)

สารละลายที่ผสมกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ที่ถูกป้อนเข้าสู่ปฏิกรณ์ในระบบปิดพร้อมกับน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่ใช้เป็นวัตถุดิบและหลังจากนั้นปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่องในสภาวะที่เหมาะสม

3. การแยกผลิตภัณฑ์ (Separation)

เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปสมบูรณ์แล้วจะมีผลิตภัณฑ์ 2 ชนิดเกิดขึ้นในระบบคือเมทิลเอสเทอร์ (Methylthyl ester) หรือไบโอดีเซล และ กลีเซอริน ซึ่งโดยทั่วไปผลิตภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิดนี้เมื่อปล่อยให้พักไว้ในระบบจะมีการแยกชั้นเกิดขึ้นเนื่องจากมีคุณสมบัติการละลายที่ต่างกันโดยที่ไบโอดีเซลจะอยู่ชั้นบน และกลีเซอรินจะถูกแยกออกมาอยู่ในชั้นล่าง

4. การกำจัดแอลกอฮอล์ (Alcohol removal)

หลังจากที่ไบโอดีเซลและกลีเซอรินแยกชั้นกันสมบูรณ์แล้วอาจมีปริมาณแอลกอฮอล์หลงเหลือปนอยู่ทั้งในชั้นของไบโอดีเซล และชั้นของกลีเซอรินดังนั้นจึงต้องมีการแยกหรือกำจัดแอลกอฮอล์ออกจากผลิตภัณฑ์โดยกระบวนการ Neutralization วิธีการระเหยออก (Flash evaporation) หรือการกลั่นแยก (Distillation)

5. การปรับปรุงคุณภาพของกลีเซอริน (Glycerin neutralization)

กลีเซอรินถือเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาซึ่งสามารถนำไปเป็นวัตถุดิบในการเพาะเชื้อจุลินทรีย์ หรืออุตสาหกรรมการผลิตเครื่องสำอางได้ ดังนั้นจึงควรมีการปรับปรุงคุณภาพโดยกระบวนการ Neutralization เพื่อได้กลีเซอรินที่สามารถส่งต่อไปยังอุตสาหกรรมประเภทอื่นๆ ได้

6. การทำให้เมทิลเอสเทอร์บริสุทธิ์ (Methyl ester purification)

ไบโอดีเซลซึ่งหลังจากที่ผ่านกระบวนการแยกจากกลีเซอรินแล้วอาจมีแอลกอฮอล์ และ กลีเซอรินผสมอยู่บางส่วน รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้างอยู่ด้วยทำให้ไบโอดีเซลที่ได้มีความ

บริสุทธิ์ต่ำ ดังนั้นจึงต้องมีการกำจัดออกด้วยการล้างด้วยน้ำอุ่นที่สะอาด หลังจากนั้นจึงมีการระเหยเอาน้ำที่เหลือออกจากผลิตภัณฑ์ ซึ่งหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการแล้วจะได้เมทิลเอสเทอร์ หรือไบโอดีเซลที่มีสีเหลืองอำพันใส และมีความหนืดใกล้เคียงกับกับน้ำมันดีเซล

2. มาตรฐานของไบโอดีเซล

เมื่อไม่นานมานี้ประเทศไทยได้มีการเริ่มผลิตและใช้น้ำมันไบโอดีเซลที่ผสมในอัตราส่วน 2 ต่อ 98 (B2) หลังจากนั้นได้มีการรณรงค์ให้มีการใช้น้ำมันประเภทนี้มากขึ้นจนกระทั่งปัจจุบันสถานีเติมน้ำมันหลายแห่งได้มีการจำหน่ายน้ำมันดีเซล B5 สำหรับเติมในรถยนต์ดีเซลอย่างแพร่หลาย โดยที่กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงานได้มีการกำหนดมาตรฐานเอาไว้ว่าน้ำมันไบโอดีเซล B100 ที่นำมาผสมนั้นต้องมีคุณสมบัติที่ผ่านตามาตรฐาน ASTM PS121 ซึ่งแสดงอยู่ในตารางที่ 2 สำหรับประเทศสหรัฐอเมริกา ปัจจุบันนี้ได้มีการนำน้ำมันไบโอดีเซล B20 มาให้บริการกับผู้บริโภคแล้ว และในอนาคตข้างหน้าอาจมีการให้บริการน้ำมันไบโอดีเซล B100 อย่างเต็มรูปแบบเพื่อลดมลภาวะที่เกิดขึ้น โดยเฉพาะก๊าซเรือนกระจกที่ก่อให้เกิดปัญหาสภาวะโลกร้อนอยู่ในปัจจุบัน ดังนั้นในการผลิตเมทิลเอสเทอร์ในทางการค้าจะต้องมีการทดสอบคุณสมบัติบางประการของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้ เพื่อนำไปเปรียบเทียบกับเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนดไว้หรือไม่ โดยคุณสมบัติพื้นฐานที่สำคัญเบื้องต้นที่สำคัญของไบโอดีเซลซึ่งมักถูกพิจารณาเป็นอันดับแรกๆ ได้แก่

2.1 ความหนืด (Viscosity)

หมายถึง ความหนืดเชิงจลศาสตร์ของน้ำมันดีเซล มีผลต่อรูปร่างของละอองน้ำมันที่ฉีดออกมาจากหัวฉีด ถ้าน้ำมันมีความหนืดเชิงจลศาสตร์สูง จะทำให้การฉีดเป็นฝอยไม่ดี ละอองน้ำมันมีขนาดใหญ่ ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ แต่หากน้ำมันมีความหนืดต่ำเกินไป จะทำให้น้ำมันที่พ่นออกมาเป็นฝอยละเอียดมาก แต่ไม่พุ่งไปไกลเท่าที่ควรทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์เช่นกัน เนื่องจากน้ำมันรวมตัวกับอากาศได้ไม่ดี ประสิทธิภาพด้านกำลังของเครื่องยนต์ก็จะลดลง

ตารางที่ 2 รายละเอียดข้อกำหนดทางคุณภาพของไบโอดีเซลตามมาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงาน

Parameters	Standard value		Method
Methyl ester (%wt)	Min	96.5	EN 14103
Density at 15 °C (kg/m ³)		860-900	ASTM D 1298
Viscosity at 40 °C (cSt)		3.5-5.0	ASTM D 445
Flash point (°C)	Min	120	ASTM D 93
Sulphur (%wt)	Max	0.0010	ASTM D 2622
Carbon residue, on 10% distillation residue (%wt)	Max	0.30	ASTM D 4530
Cetane number (-)	Min	51	ASTM D 613
Sulfated Ash (%wt)	Max	0.020	ASTM D 874
Water (%wt)	Max	0.050	ASTM D 2709
Total contaminate (%wt)	Max	0.024	ASTM D 5452
Copper strip corrosion (-)	Max	No.1	ASTM D 130
Oxidation stability at 110 °C (h)	Min	6	EN 14112
Acid value (mgKOH/g)	Max	0.50	ASTM D 664
Iodine value (g Iodine/100g)	Max	120	EN 14111
Linoleic acid methyl ester (%wt)	Max	12.0	EN 14103
Methanol (%wt)	Max	0.20	EN 14110
Monoglyceride (%wt)	Max	0.80	EN 14105
Diglyceride (%wt)	Max	0.20	EN 14105
Triglyceride (%wt)	Max	0.20	EN 14105
Free glycerin (%wt)	Max	0.020	EN 14105
Total glycerin (%wt)	Max	0.25	EN 14105
Alkaline metals (mg/kg)	Max	5.0	EN 14108 & EN14109
Alkaline earth metals (mg/kg)	Max	5.0	prEN 14538
Phosphorus (%wt)	Max	0.0010	ASTM D 4951
Additive	As approved by Director General.		

ที่มา : กรมธุรกิจพลังงาน (2548)

2.2 ความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity)

หมายถึง ความหนาแน่นของเชื้อเพลิงต่อน้ำ โดยได้จากอัตราส่วน มวลต่อปริมาตรของเชื้อเพลิงต่อมวลของปริมาตรน้ำซึ่งค่านี้ จะขึ้นกับอุณหภูมิของน้ำและเชื้อเพลิง ค่าความถ่วงจำเพาะของไบโอดีเซลควรมีค่าใกล้เคียงกันกับมาตรฐานของน้ำมันดีเซล เพื่อให้เกิดการผสมเข้ากันได้เป็นอย่างดีซึ่งหากค่าความถ่วงจำเพาะมีความแตกต่างกันมากระหว่างสาร 2 ชนิดที่ผสมกัน จะทำให้เกิดการนอนกันหรือผสมกันได้ไม่ดี ทำให้คุณสมบัติต่างๆ ของน้ำมันที่ผสมผิดเพี้ยน และไม่มี ความคงตัว

2.3 จุดวาบไฟ (Flash point)

หมายถึง อุณหภูมิที่ต่ำที่สุดที่ไอของสารติดไฟและลุกไหม้เมื่อมีเปลวไฟจ่ออยู่ที่ผิวหน้าของสาร ถ้าเอาเปลวไฟออกสารจะไม่ลุกไหม้อีกต่อไปซึ่งจะมีความสำคัญในด้านการป้องกันอันตรายจากอัคคีภัยในการเก็บรักษาแต่ไม่มีผลต่อสมบัติการเผาไหม้และประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ โดยปกติแล้วอุณหภูมิจุดวาบไฟของไบโอดีเซลจะมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซล (Tyson, 2004) แต่อย่างไรก็ตามไบโอดีเซลอาจมีจุดวาบไฟที่ต่ำกว่าปกติได้หากในผลิตภัณฑ์มีปริมาณแอลกอฮอล์จากกระบวนการผลิตหลงเหลือหรือเจือปนอยู่ซึ่งควรต้องกำจัดออกเพื่อให้มีจุดวาบไฟสูง ปลอดภัยในการขนส่งเชื้อเพลิง

2.4 จุดขุ่นมัวหรือจุดหมอก (Cloud point)

หมายถึง อุณหภูมิที่เริ่มปรากฏให้เห็นกลุ่มหมอกจากการตกผลึกของแว็กซ์ (Wax) ในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยการทำให้อุณหภูมิเย็นลงภายใต้การควบคุมอุณหภูมิ หากน้ำมันมีจุดขุ่นมัวหรือจุดหมอกสูงเกินไป จะทำให้เกิดการตกผลึกได้ง่าย มีแว็กซ์ก่อตัวอยู่ตามจุดต่างๆ ของท่อ ทำให้การฉีดพ่นน้ำมันให้เป็นฝอยได้ยากในห้องเครื่องยนต์ และเกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์จนกระทั่งก่อให้เกิดควันที่ท่อไอเสียได้

2.5 จุดไหลเท (Pour point)

หมายถึง อุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันเป็นของเหลวพอที่จะไหลได้เมื่อได้รับความเย็นในเครื่องมือการหาจุดไหลเทซึ่งเป็นการบ่งบอกถึงความสามารถในการไหลของน้ำมันภายในท่อ น้ำมันของรถยนต์ได้ที่อุณหภูมิต่ำๆ น้ำมันเชื้อเพลิงไม่ควรมีจุดไหลเทสูงเนื่องจากในสภาพภูมิอากาศและสิ่งแวดล้อมในประเทศเขตหนาวจะทำให้น้ำมันชนิดนั้นไม่สามารถไหลผ่านท่อต่างๆ ได้จนส่งผลให้เครื่องยนต์สตาร์ทไม่ติด อย่างไรก็ตามจุดไหลเทของไบโอดีเซลขึ้นกับความอึดตัวของน้ำมันโดยที่น้ำมันที่มีความอึดตัวสูง จะมีจุดไหลเทสูงเช่นกัน

2.6 ปริมาณน้ำและตะกอน (Water and sediment)

หมายถึง ปริมาณน้ำและอนุภาคของตะกอนหรือของแข็งในเกณฑ์ที่ต่ำที่สุดที่สามารถยอมรับได้ซึ่งโดยปกติตามมาตรฐานสากลของไบโอดีเซลจะมีค่าเท่ากับกับน้ำมันดีเซล ซึ่งหากในน้ำมันมีปริมาณน้ำและตะกอนเจือปนอยู่สูงเกินไปอาจทำให้เกิดการสึกกร่อนของอุปกรณ์ต่างๆ ในเครื่องยนต์ ทำให้อายุการใช้งานของเครื่องยนต์สั้นลง

2.7 ค่าซีเทน (Cetane number)

ค่าซีเทนเป็นค่าดัชนีที่บ่งบอกถึงคุณสมบัติในการจุดติดไฟ (Ignition quality) ของน้ำมันโดยที่น้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนสูงจะมีระยะเวลาในการจุดติดไฟสั้นซึ่งจะช่วยให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดง่ายแม้ในสภาวะที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้เครื่องยนต์ร้อนได้เร็วขึ้นโดยไม่เกิดการสะดุด ไม่เกิดควันขาว คราบยางเหนียว (Varnish) และคราบเขม่าในเครื่องยนต์ อย่างไรก็ตามน้ำมันที่มีค่าซีเทนสูงเกินไปอาจทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์จนกระทั่งทำให้เกิดควันที่ท้อไอเสียได้

2.8 กากคาร์บอน (Carbon Residue)

กากคาร์บอนคือ ปริมาณของสารที่เหลือตกค้างอยู่หลังจากน้ำมันดีเซลได้ระเหยออกไปหมดแล้วที่อุณหภูมิสูงๆ ถ้าน้ำมันมีค่าของกากคาร์บอนสูงเกินไปก็จะเป็นไปได้ที่จะเกิดคราบเขม่าสะสมในห้องเผาไหม้ได้มาก และไอเสียมีควันดำมากด้วย

2.9 ปริมาณกำมะถัน (Sulfur)

กำมะถันในน้ำมันดีเซลเมื่อเผาไหม้กับอากาศ จะกลายเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO₃) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับน้ำหรือความชื้นกลายเป็นกรดกำมะถัน กัดกร่อนชิ้นส่วนต่างๆ ในเครื่องยนต์ ทำให้เครื่องยนต์สึกหรอเร็วกว่าปกติ การสึกหรอนี้จะไม่มีมากถ้าเครื่องยนต์ทำงานเต็มกำลังความเร็วคงที่ และอุณหภูมิการทำงานของเครื่องยนต์สูงๆ เช่น เครื่องยนต์เรือเดินทะเลหรือเครื่องกำเนิดไฟฟ้าในโรงงาน เครื่องยนต์ประเภทนี้สามารถใช้น้ำมันดีเซลที่มีกำมะถันสูงๆ ได้

สำหรับวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลที่เหมาะสมในประเทศไทย ได้แก่ น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันงา น้ำมันเมล็ดดอกทานตะวัน น้ำมันสบู่ดำ และน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว ซึ่งวัตถุดิบที่ใช้เริ่มต้นสำหรับผลิตไบโอดีเซลมีผลโดยตรงต่อคุณสมบัติของไบโอดีเซลที่ผลิตได้เนื่องจากชนิดและองค์ประกอบของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชแต่ละชนิดมีความแตกต่างกันส่งผลให้ได้แอลคิลเอสเทอร์ที่มีคุณสมบัติแตกต่างกันเช่น ความอึดตัวของกรดไขมันและขนาดของโมเลกุลของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ เป็นต้น และเนื่องจากในปัจจุบันการผลิตและใช้ไบโอดีเซลกำลังได้รับความสนใจอย่างมากโดยเฉพาะไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำเนื่องจากเป็นวัตถุดิบที่ให้น้ำมันที่มีคุณภาพดีกว่าน้ำมันชนิดอื่น เจริญเติบโตได้ดีในทุกสภาวะ และน้ำมันสบู่ดำดิบเองก็สามารถใช้ได้กับเครื่องยนต์ดีเซลรอบต่ำได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้้ำมันพืชชนิดอื่นๆ

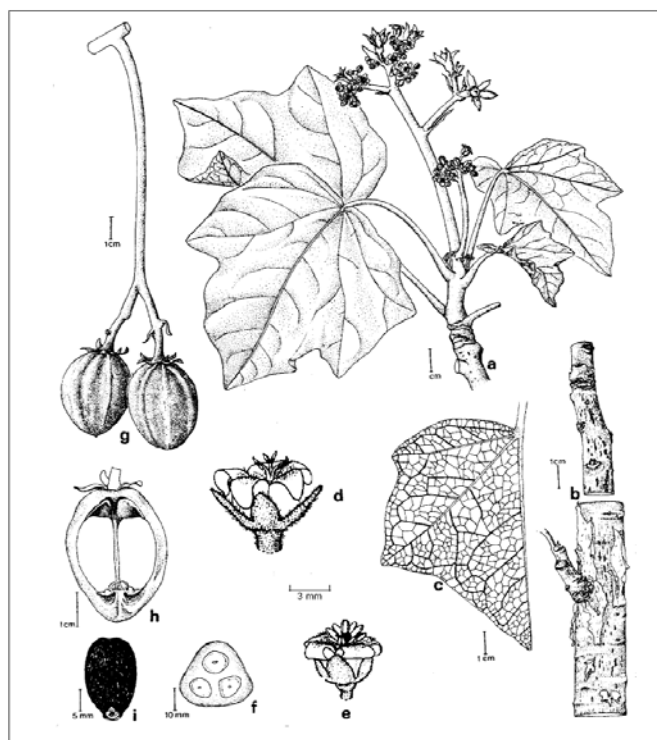
ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสบู่ดำ

สบู่ดำเป็นพืชพื้นเมืองแถบทวีปอเมริกากลาง อเมริกาใต้ และแอฟริกาใต้ มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Jatropha curcas* L. ชื่อสามัญคือ Phisic nut เป็นพืชในตระกูลเดียวกับมันสำปะหลังและยางพารา ซึ่งจัดอยู่ในวงศ์ Euphorbiaceae สำหรับคำว่า *Jatropha* มีรากศัพท์มาจากภาษาทางการแพทย์ของกรีก 2 คำ คือ “Iatros” แปลว่าหมอ และ “Trophe” แปลว่า อาหาร ส่วนคำว่า *Curcas* เป็นคำที่ชาวอินเดียในเมือง Malabar ใช้เรียกสบู่ดำกันโดยทั่วไป นอกจากนี้สบู่ดำยังมีชื่อเรียกแตกต่างกันออกไปในแต่ละท้องถิ่น และประเทศ (Heller, 1996) เช่น Purging nut (อังกฤษ) Pourghere, Pignon d'Inde (ฝรั่งเศส) Purgeernoot (เนเธอร์แลนด์) Purgueira (โปรตุเกส) Fagiola d'India (อิตาลี) Kadam (เนปาล) Yu-Lu-Tzu (จีน) Tubang-Bakod (ฟิลิปปินส์) Jarak budge (อินโดนีเซีย) Bagani (ไอเวอรี่โคสต์) Butuje (ไนจีเรีย) Pinoncillo (เม็กซิโก) Tempate (คอ스타ริกา)

Mundubi-assu (ปราซิด) Pinol (เปรู) และ Pinon (กัวเตมาลา) จึงเป็นที่สังเกตได้ว่า สนุ่นสามารถปลูกและเจริญเติบโตได้ดีในทั่วทุกภูมิภาคของโลกที่มีสภาวะแวดล้อมและภูมิอากาศที่แตกต่างกัน ทำให้มีชื่อเรียกต่างกันตามแต่ละประเทศที่ปลูก สำหรับประเทศไทย สนุ่นได้เป็นที่รู้จักตั้งแต่สมัยคริสต์ศตวรรษที่ 18 หรือช่วงปลายรัชสมัยกรุงศรีอยุธยาโดยพ่อค้าชาวโปรตุเกสเป็นผู้รับซื้อเมล็ดสนุ่นเพื่อนำไปคั้นเอาน้ำมัน หลังจากนั้นได้มีการปลูกสนุ่นกันอย่างแพร่หลายในทุกภูมิภาคของประเทศ และมีชื่อเรียกแตกต่างกันออกไป โดยสาเหตุที่ในภาคกลางเรียกกันว่าสนุ่นเนื่องจากลำต้นและกิ่งมีน้ำยางสีขาวคล้ายกับน้ำสนุ่น ทางภาคเหนือเรียกว่า มะหุ้งฮั่ว ไท้-ยู หรือ เกงยู ภาคตะวันออกเฉียงเหนือเรียกว่า มะเข้ มั๊กเข้ หรือ สีหลอด ส่วนภาคใต้เรียกว่า หงส์เทศ ภาษาชาวเรียกว่า ยาเข้มาเป็นต้น (ระพีพันธ์ และคณะ, 2525)

1. ลักษณะทางพฤกษศาสตร์

สนุ่นเป็นพืชที่มีโครโมโซมแบบดิพลอยด์ ($2n=22$) ลักษณะเป็นไม้พุ่มยืนต้น อายุยืนกว่า 20 ปี เมื่อโตเต็มที่มีความสูงกว่า 5 เมตร ในภาพที่ 2 แสดงถึงส่วนต่างๆ ที่สำคัญของต้นสนุ่นซึ่งมีลำต้นและยอดที่เกลี้ยงเกลา ไม่มีขน เนื้อไม้มีแก่น ใบเป็นแบบใบเดี่ยวกว้างและยาวประมาณ 6 ถึง 15 เซนติเมตร มีรอยหยัก 3 ถึง 7 หยักขึ้นกับสายพันธุ์และความอุดมสมบูรณ์ของดิน ก้านใบยาวประมาณ 2.5 ถึง 7.5 เซนติเมตร กิ่งมีน้ำยาง ระบบรากเป็นชนิดรากแก้ว ออกดอกเป็นช่อลักษณะเป็นทรงระฆังคว่ำบริเวณซอกใบส่วนปลายของยอด มีกลีบดอกจำนวน 5 กลีบ ขนาดเล็ก สีเขียวแกมเหลือง ดอกสมบูรณ์เพศหรือดอกกระเทย จะพบในปริมาณน้อย ส่วนมากเป็นดอกไม่สมบูรณ์เพศ ซึ่งดอกตัวผู้จะบานหลังการบานของดอกตัวเมีย ทำให้ต้องอาศัยแมลงต่างๆ เช่นผีเสื้อกลางคืน และผึ้ง ช่วยในการผสมพันธุ์โดยที่เกสรตัวผู้และเกสรตัวเมียจะมีความพร้อมสำหรับการผสมพันธุ์ในช่วงกลางคืนซึ่งเป็นเวลาที่ความหวานและมีกลิ่นหอม ส่วนผลของสนุ่นมีลักษณะเป็นรูปวงรี ภายในมีเมล็ดสีเขียวอยู่ 3 เมล็ด เมื่อสุกหรือแก่จะมีสีเหลือง และจะมีสีดำเมื่อแก่จัด มีความยาวประมาณ 2 เซนติเมตร หนา 1 เซนติเมตร ส่วนปลายเมล็ดจะมีจุดสีขาวโดยที่อายุของผลสนุ่นตั้งแต่ออกดอกจนกระทั่งได้ผลที่แก่ใช้เวลาประมาณ 60 ถึง 90 วัน เมล็ดสนุ่นประกอบด้วยเนื้อเมล็ดสีขาว (Albumen หรือ Karnel) ประมาณ 32% น้ำมัน 30 ถึง 38% และเปลือก 30 ถึง 38% ของน้ำหนักเมล็ด ซึ่งในปริมาณน้ำหนัก 100 เมล็ด จะหนักประมาณ 69.8 กรัม หรือประมาณ 1,000 ถึง 2,000 เมล็ดต่อกิโลกรัม ส่วนเนื้อเมล็ดและเปลือก มีองค์ประกอบของน้ำมันอยู่ประมาณ 60 ถึง 62% และ 0.98% ตามลำดับ ซึ่งน้ำมันมีส่วนประกอบของกรดไขมันหลายชนิด เช่น Palmitic acid, Linoleic acid, Ricinoleic acid, Oleic acid, Stearic acid และ Crotonoleic acids (ระวี, 2548)



ภาพที่ 2 ส่วนต่างๆ ของต้นสบู่ดำ : a-ปลายยอดและดอก, b-เปลือก, c-แผ่นใบและการเรียงตัวของเส้นใบ, d-เกสรตัวเมีย, e-เกสรตัวผู้, f-ภาพตัดขวางของผลอ่อน, g-ลักษณะผลสุกแก่, h-ภาพตัดตามยาวของผล และ i-เมล็ด

ที่มา : Heller (1996)

2. การใช้ประโยชน์จากสบู่ดำ

ปัจจุบันผลผลิตหลักที่สำคัญในการปลูกสบู่ดำ คือ เพื่อเก็บเกี่ยวเมล็ดซึ่งมีน้ำมันที่สามารถนำไปแปรรูปเป็นเอทิล หรือ เมทิลเอสเทอร์ เพื่อผสมกับน้ำมันดีเซลเป็นไบโอดีเซล หรือใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลกับเครื่องยนต์ดีเซลได้ทุกประเภทและสามารถใช้น้ำมันที่สกัดจากเมล็ดโดยตรงกับเครื่องยนต์ทางด้านการเกษตรได้ดี (ระพีพันธ์ และคณะ, 2525)

3. การใช้ประโยชน์อื่นๆ ของสบู่ดำ

2.1 ประโยชน์ของการปลูกสบู่ดำ

ปลูกเพื่อใช้เป็นรั้วล้อมรอบพื้นที่ของการปลูกพืชเศรษฐกิจหลักเพื่อป้องกันสัตว์ต่างๆ เช่น วัว ควาย เข้ามาทำลายความเสียหายต่อพืชชนิดนั้นเนื่องจาก วัว ควาย จะไม่กินใบหรือยอดอ่อนของต้นสบู่ดำ (Daillo, 1994) นอกจากนี้ยังช่วยป้องกันแมลงศัตรูพืชเข้ามาทำลายพืชผลหากมีการปลูกแซมกับพืชสมุนไพรเนื่องจากต้นสบู่ดำจะปล่อยสารเคมีออกมาขับไล่แมลงศัตรูพืชสมุนไพร อีกทั้งรากและลำต้นสบู่ดำยังสามารถช่วยป้องกันการชะล้างของดินในฤดูฝนของเขตพื้นที่แห้งแล้ง (Spaak, 1990)

2.2 ใช้เป็นอาหารของคน

ในส่วนของใบอ่อนหรือยอดอ่อนเมื่อนำไปนึ่งด้วยไอน้ำร้อนแล้วสามารถนำมารับประทานได้อย่างปลอดภัย (Duke, 1985) นอกจากนี้ยังมีรายงานว่าเมล็ดสบู่ดำในประเทศเม็กซิโก เมื่อนำมาต้มและคั่วด้วยความร้อนแล้วสามารถนำมารับประทานได้ (Aponte, 1978)

2.3 ใช้เป็นอาหารสัตว์

กากที่เหลือจากการหีบเมล็ดสบู่ดำมีคุณค่าทางอาหารสูงสามารถใช้เป็นอาหารสัตว์ได้ แต่ประกอบด้วยสารพิษมากมายได้แก่ Curcin, Phorbolic ester, Saponin, Protease inhibitors และ Phytates ดังนั้นจึงต้องมีการนำกากสบู่ดำมาผ่านกระบวนการกำจัดสารพิษก่อนนำไปเลี้ยงสัตว์โดยการให้ความร้อนร่วมกับการสกัดด้วยสารเคมีหรือการหมักกากน้ำมันสบู่ดำด้วยเชื้อรา *Rhizopus oryzae* (Gübitz et al., 1997)

2.4 การใช้เป็นยารักษาโรค

ส่วนประกอบต่างๆ ของสบู่ดำสามารถนำมาสกัดเป็นยารักษาโรคของคนได้ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 สรรพคุณทางยาของสบู่ดำ

ส่วนต่างๆ ของสบู่ดำ	สรรพคุณทางเภสัช
ลำต้น	ยาถ่าย
เปลือก	ยาถ่าย ขับพยาธิ แก้ปวดท้อง
ใบและเนื้อไม้	แก้พิษตานซาง ถอนพิษที่ทำให้ตัวร้อน แก้ปากและลิ้นเปื่อยพุพอง แก้ลิ้นเป็นฝ้าระลอก
เมล็ด	แก้ปวดตามข้อ แก้โรคผิวหนัง เป็นยาระบาย ยาถ่ายอย่างแรง
ยาง	แก้ปากเปื่อยพุพองและแก้ลิ้นเป็นฝ้าระลอก

ที่มา : รังษี และ อมรรักษ์ (2548)

2.5 ใช้เป็นสารป้องกันกำจัดหอย

ได้มีรายงานว่าในประเทศฟิลิปปินส์ใช้สารสกัดจากสบู่ดำเพื่อกำจัดหอยที่เป็นพาหะของพยาธิใบไม้ตับ (Agaceta *et al.* 1981) หลังจากนั้นไม่นานพบว่าในประเทศเซเนกัลสามารถนำสารสกัดจากสบู่ดำมากำจัดหอยที่เป็นพาหะของพยาธิ *Fasciola gigantica* (Vassiliades, 1984) และสาร Phorbol ester สามารถกำจัดหอยพาหะของพยาธิ *Schistosoma* ได้ (Liu *et al.*, 1996)

2.6 สารป้องกันกำจัดเชื้อรา

รังษีและอมรรักษ์ (2548) รายงานว่าน้ำสกัดจากเปลือกผลสบู่ดำสามารถยับยั้งการเจริญเส้นใยของเชื้อรา *Phytophthora palmivora* สาเหตุโรครากเน่าโคนเน่าทุเรียนและเชื้อรา *Colletotrichum gloeosporioides* สาเหตุโรคแอนแทรคโนสของมะม่วงได้ 100% เท่ากับสารเคมีเมทราแลกซิลและโปรคลอราซตามลำดับ นอกจากนี้สารสกัดสบู่ดำสามารถยับยั้งการสร้าง sporangia zoospore และการงอก zoospore ของ *P. palmivora* ได้ 91.67, 95.83 และ 100% ตามลำดับ รวมทั้งสามารถยับยั้งการสร้างและการงอก onidia ของ *C. gloeosporioides* ได้ 100%

2.7 การใช้เป็นสารป้องกันและกำจัดโรคจากแมลงศัตรูพืช

มีรายงานการใช้สารสกัดจากสบู่ดำเพื่อป้องกันกำจัดแมลงศัตรูพืชได้ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ประโยชน์ของสบู่ดำในการป้องกันและกำจัดศัตรูพืช

Insect	Pest of	Preparation	Reference
<i>Helicoverpa armigera</i>	Cotton	Acetone extract of seeds, aqueous extract from oil, seed oil	Solsoloy <i>et al.</i> (1987) Solsoloy (1993,1995)
<i>Aphis gossypii</i>	Cotton	Aqueous extract from oil, seed oil	Solsoloy (1993,1995)
<i>Pectinophora gossypiella</i>	Cotton	Aqueous extract from seed oil	Solsoloy (1993)
<i>Empoasea biguttula</i>	Cotton	Seed oil	Solsoloy (1995)
<i>Phthorimaca operculella</i>	Potato	Seed oil	Shelke <i>et al.</i> , (1985)
<i>Callosobruchus maculatus</i>	Pulse	Seed oil	Jadhav (1984)
<i>Callosobruchus chinensis</i>	Mungbean	Seed oil	Solsoloy (1995)
<i>Sitophilus zoamays</i>	Corn	Seed oil	Solsoloy (1995)

ที่มา : รังยี และอมรรักษ์ (2548)

2.8 การใช้เป็นพลังงาน

ส่วนประกอบต่างๆ ของสบู่ดำสามารถใช้เป็นพลังงานได้ดี เช่น ส่วนลำต้นและกิ่งใหญ่ใช้เป็นฟืนสำหรับให้ความร้อนแต่เป็นแหล่งที่ให้พลังงานต่ำ อีกทั้งยังมีรายงานว่าหมักเปลือกผลสบู่ดำและกากน้ำมันสบู่ดำในสภาพไร้อากาศจะได้ Biogas ซึ่ง 70% เป็นก๊าซมีเทน (Gübitz *et al.*, 1997) นอกจากนี้การใช้น้ำมันสบู่ดำแปรรูปเป็นเมทิล หรือ เอทิลเอสเทอร์ สำหรับผสมน้ำมันดีเซลกำลังเป็นที่กล่าวถึงและศึกษาวิจัยโดยทั่วกันเนื่องจากน้ำมันสบู่ดำให้ผลผลิตที่มี

คุณภาพไบโอดีเซลที่ดีและมีข้อได้เปรียบกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่นๆ อยู่หลายประการเช่น ให้ไบโอดีเซลที่มีค่าซีเทนสูง และมีองค์ประกอบของกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวในปริมาณสูงดังแสดงในตารางที่ 5 ซึ่งถือเป็นข้อดีต่อคุณภาพของน้ำมัน เป็นต้น

ตารางที่ 5 องค์ประกอบของกรดไขมันที่พบในน้ำมันสบู่ดำ

Fatty acid	Composition (%)
Myristic acid (C14:0)	0.18
Palmitic acid (C16:0)	11.4
Palmitoleic acid (C16:1)	0.44
Stearic acid (C18:0)	2.27
Oleic acid (C18:1)	45.0
Linoleic acid (C18:2)	40.3
Linolenic acid (C18:3)	0.11
<i>cis</i> -11-Eicosenoic acid (C20:1)	0.12
<i>cis</i> -11,14-Eicosadienoic acid (C20:2)	0.11

ที่มา : Martínez-Herrera *et al.* (2006)

4. แนวทางการใช้น้ำมันสบู่ดำเพื่อทดแทนน้ำมันดีเซล

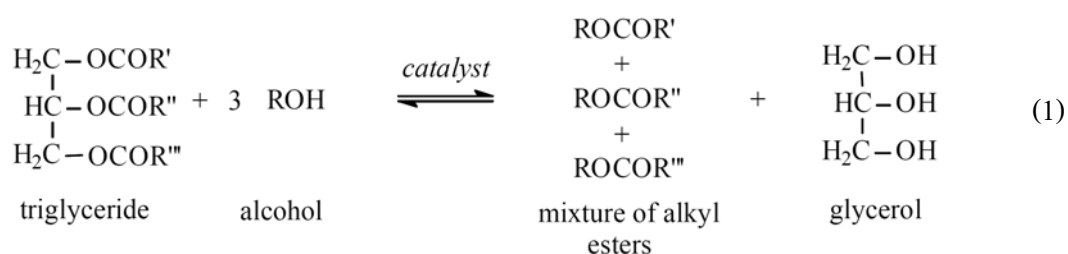
องค์กร The United States Environment Protection Agency หรือ USEPA รายงานว่า การใช้น้ำมันสบู่ดำมีผลกระทบต่อด้านมลภาวะทางอากาศน้อยกว่าการใช้น้ำมันอื่นๆ โดยลดปริมาณไฮโดรคาร์บอนตกค้าง (Unburned hydrocarbons) ได้ประมาณ 68% คาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide) 44% ปริมาณซัลเฟต (Sulfates) 100% กลุ่มสารอะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน (Aromatic hydrocarbons PAHs) 80% และคาร์ซิโนเจนิกไนเตรต (Carcinogenic nitrated PAHs) 90% จากหลักการจุดระเบิดของเครื่องยนต์ดีเซลที่ใช้ความร้อนจากการอัดอากาศในกระบอกสูบ แล้วฉีดเชื้อเพลิงเข้าไปเพื่อทำการเผาไหม้นั้น คุณสมบัติทางเคมีของน้ำมันสบู่ดำ จะอยู่ในเกณฑ์ที่กำหนด และดีกว่าค่ากำหนดมาตรฐานของน้ำมันดีเซลในบางประเทศ เช่น ไทย ญี่ปุ่น และยุโรป เช่น ค่าความถ่วงจำเพาะ จุดวาบไฟ ค่าซีเทน และค่าความหนืด รวมถึงให้ความร้อนสูงเท่ากับ 9,470 กิโล

แคลอรี/กิโลกรัม ซึ่งใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล น้ำมันเบนซินและเอทิลแอลกอฮอล์ นอกจากนี้ น้ำมันสบู่ดำยังสามารถละลายเข้ากันได้ดีในน้ำมันดีเซลและเบนซินถึงแม้ว่าจะเก็บไว้เป็นระยะเวลานานก็ยังคงไม่มีการแยกชั้น ดังนั้นน้ำมันสบู่ดำจึงใช้ประโยชน์ในการผสมกับน้ำมันเบนซิน สำหรับเดินเครื่องยนต์เบนซินได้ดีอีกด้วย

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซล เป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการนำน้ำมันสบู่ดำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนน้ำมันดีเซล โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันสบู่ดำกับแอลกอฮอล์และได้ผลิตภัณฑ์เป็น แอลคิลเอสเทอร์ และกลีเซอริน ซึ่งนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ดีและมีคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมอีกด้วย

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน คือ ปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดจาก Alkoxy group (-OR) ของเอสเทอร์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ในรูปอื่นตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน คือ กระบวนการแลกเปลี่ยน Alkoxy group ระหว่างเอสเทอร์กับแอลกอฮอล์ โดยที่กรดสามารถเร่งปฏิกิริยาโดยให้โปรตอนแก่หมู่ Alkoxy ขณะที่เบสสามารถเร่งปฏิกิริยาโดยย้ายโปรตอนจากแอลกอฮอล์ สำหรับกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ สารประกอบไตรกลีเซอไรด์ จะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ โดยมีกรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แอลคิลเอสเทอร์ หรือเรียกโดยทั่วไปว่าไบโอดีเซล ดังสมการที่ 1



กระบวนการนี้เป็นที่นิยมใช้อย่างกว้างขวาง ในการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง ที่ผลิตโดยใช้น้ำมันจากพืชหรือไขมันจากสัตว์ โดยกระบวนการนี้เป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่าง ไตรกลี

เซอร์ไรด์ กับแอลกอฮอล์เพื่อก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ เป็นกลีเซอรอล และอัลคิลเอสเตอร์ของกรดไขมันทำให้ค่าความหนืดของเชื้อเพลิงที่สังเคราะห์ได้ลดลง

เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่มีความเป็นพิษต่อมนุษย์ นำไปใช้ประโยชน์อย่างอื่นได้น้อย และมีราคาถูก จึงมีความได้เปรียบในเชิงพาณิชย์สูง ประกอบกับมีคุณสมบัติทางเคมีที่ดี จึงมักถูกเลือกใช้เป็นอันดับแรกในการผลิตเชื้อเพลิง และเนื่องจากโดยธรรมชาติแล้วปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ เป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นได้ค่อนข้างช้ามากและสามารถผันกลับได้ ดังนั้นจึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อผลักดันให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า (Forward reaction) และเพื่อให้ได้ปริมาณผลผลิต (Yield) สูงขึ้น ควรเพิ่มปริมาณของแอลกอฮอล์ตั้งต้นให้มากเกินไป เพื่อให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปในทิศทางที่สังเคราะห์ผลิตภัณฑ์มากที่สุด

ปฏิกิริยาอะตอมเลซิสสำหรับสังเคราะห์ไบโอดีเซล

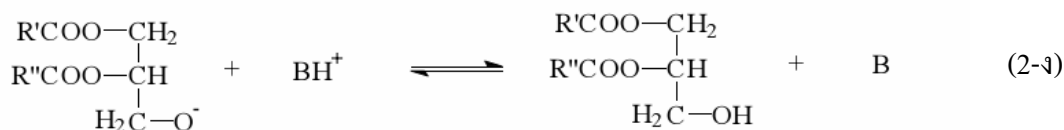
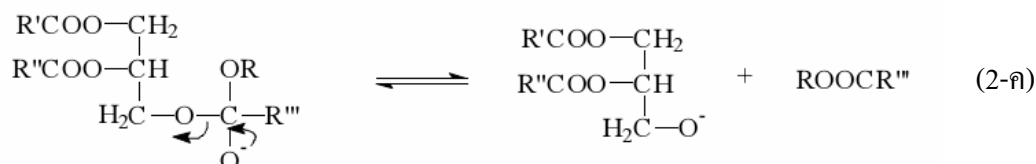
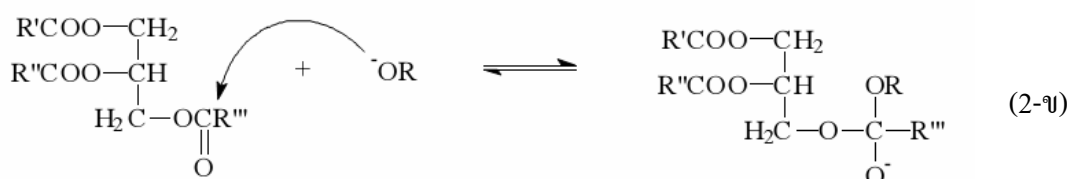
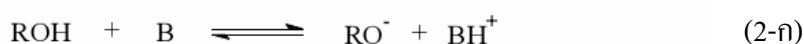
ปฏิกิริยาที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เข้ามาช่วยเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นโดยการลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (Activation energy) ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น เรียกว่าปฏิกิริยาอะตอมเลซิส (Catalysis reaction) แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ ปฏิกิริยาอะตอมเลซิสแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalytic reaction) ปฏิกิริยาอะตอมเลซิสแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalytic reaction) และปฏิกิริยาอะตอมเลซิสโดยเอนไซม์ (Enzyme catalytic reaction)

อย่างไรก็ตามสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้น ปริมาณและคุณภาพเมทิลเอสเตอร์ที่ได้ขึ้นกับหลายปัจจัยประกอบกัน ได้แก่ ปริมาณและการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม อัตราส่วนการใช้แอลกอฮอล์กับน้ำมันพืช อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คุณภาพของวัตถุดิบ และปริมาณกรดไขมันอิสระที่เจือปนมากับน้ำมันวัตถุดิบ เป็นต้น ซึ่งในกระบวนการผลิตแต่ละกระบวนการอาจถูกดำเนินไปภายใต้สภาวะที่แตกต่างกันขึ้นกับการเลือกใช้วัตถุดิบและตัวเร่งปฏิกิริยา

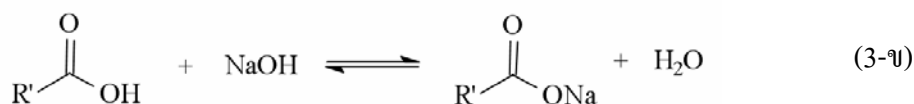
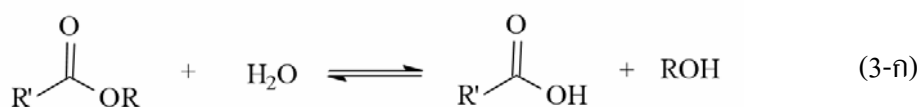
1. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสเป็นระบบที่ได้รับความนิยมมากที่สุดเนื่องจากมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุด ให้ปริมาณไบโอดีเซล

สูงในระยะเวลาอันสั้นซึ่งส่วนมากมักเลือกใช้สารประกอบอัลคอกไซด์ และไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ (Alkaline metal oxide alkoxides and hydroxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Schuchardt *et al.* 1998) โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีกลไกแสดงดังในสมการที่ 2-ก ถึง 2-ง



อย่างไรก็ตามขณะเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันกับแอลกอฮอล์จะมีน้ำปริมาณหนึ่งเกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกไซด์กับแอลกอฮอล์ซึ่งน้ำที่เกิดขึ้นจะช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโมเลกุลของเอสเทอร์ที่ผลิตได้ซึ่งส่งผลให้เกิดสบู่ขึ้นในระบบดังสมการที่ 3-ก และ 3-ข (Schuchardt *et al.* 1998) และทำให้ปริมาณและคุณภาพของไบโอดีเซลลดลงนอกจากนี้สบู่ที่เกิดขึ้นยังมีผลต่อการเพิ่มปริมาณการเจือปนของกลีเซอรินในผลิตภัณฑ์ด้วยเนื่องจากสบู่จะทำหน้าที่ช่วยให้กลีเซอรินและเอสเทอร์ผสมกันได้ดีขึ้นในรูปของสารอิมัลชัน (Freedman *et al.* 1984)



2. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ชนิดกรด

หากในน้ำมันวัตถุดิบเริ่มต้นที่ใช้สำหรับผลิตไบโอดีเซลมีการเจือปนของกรดไขมันอิสระปริมาณมากเกินไป การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสถือเป็นการไม่เหมาะสมเนื่องจากเบสจะทำให้ปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระและเกิดสบู่ปริมาณมากในผลิตภัณฑ์ ดังนั้นทางเลือกสำหรับการแก้ไขปัญหานี้ได้แก่ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธุ์ชนิดกรดแทนการใช้เบส ซึ่งให้ผลผลิตของไบโอดีเซลในปริมาณสูงใกล้เคียงกับการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เนื่องจากระบบดังกล่าวนี้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ามาก ทำให้ต้องใช้สภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 100°C และใช้เวลานานกว่า 3 ชั่วโมงสำหรับให้ปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างสมบูรณ์ หรือไม่อาจต้องใช้ปริมาณแอลกอฮอล์มากขึ้นเพื่อผลักดันให้สมดุลของปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าแต่อย่างใดก็ตาม การใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่มากเกินไปจะส่งผลให้การแยกกลีเซอรินออกจากผลิตภัณฑ์เป็นไปได้ยากขึ้น ซึ่งหากกระบวนการแยกมีประสิทธิภาพไม่ดีพอจะทำให้คุณภาพของไบโอดีเซลลดลง (Schuchardt *et al.* 1998)

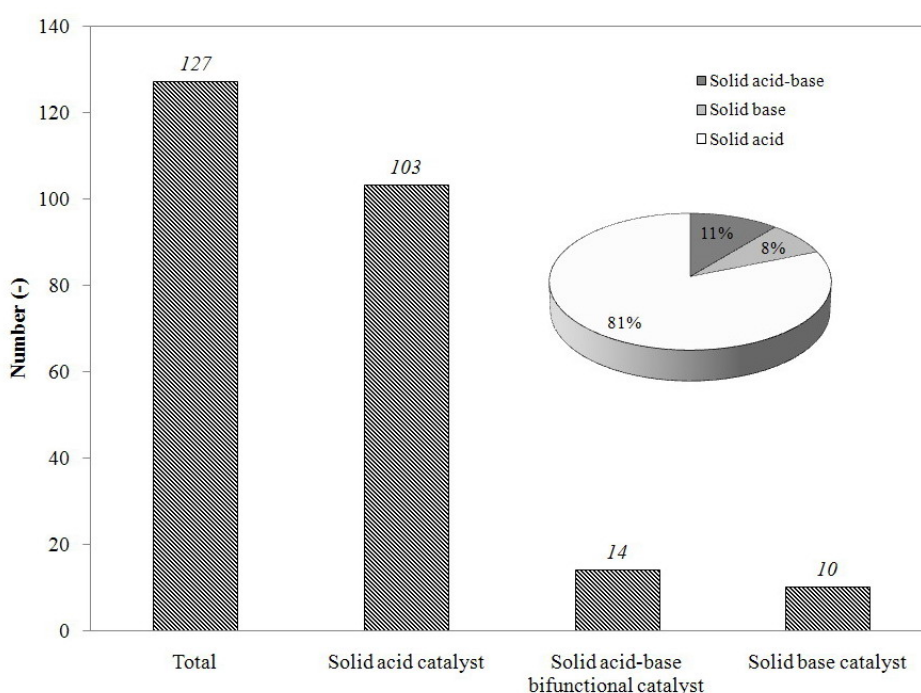
3. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีทั้งแบบเอกพันธุ์และแบบวิวิพันธุ์ ส่วนใหญ่ที่ใช้กันในปัจจุบันเป็นแบบเอกพันธุ์ซึ่งเป็นเอนไซม์ชนิด Mobilized enzyme แต่ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเป็น Immobilized enzyme ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิพันธุ์ ปัจจุบันมีการศึกษาโดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิห้อง ปฏิกิริยามีความจำเพาะสูงง่ายต่อการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกลีเซอริน แต่มีข้อจำกัดที่ต้องควบคุมค่า pH อุณหภูมิที่ใช้ และมีต้นทุนสำหรับกระบวนการนี้สูง (Fukuda *et al.*, 2001)

4. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างกับสารตั้งต้นซึ่งสำหรับการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์จะไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้น ทำให้ไม่มีไอออนบวกซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดสบู่ละลายเจือปนอยู่ในระบบ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ยังสามารถนำมารองหรือตกตะกอนแยกออกจากปฏิกิริยาได้โดยง่ายเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกซึ่งถือเป็นข้อได้เปรียบที่เหนือกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น และโดยทั่วไป

แล้วมักนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสสำหรับเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันมากกว่าเนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่า เบสมีความว่องไวในปฏิกิริยามากกว่าและใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่ง่ายกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสยังคงมีความหลากหลายให้เลือกใช้งานได้น้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดดังแสดงในภาพที่ 3



ภาพที่ 3 จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบ่งตามประเภทที่ใช้ในอุตสาหกรรม

ที่มา : Li (2005)

จากภาพแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสทั้งที่รวมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกึ่งกรด-เบสแล้ว ยังมีปริมาณน้อยกว่าครึ่งหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Li, 2005) โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสที่ใช้ในอุตสาหกรรมนั้นสามารถแบ่งได้เป็น 8 ประเภทดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสที่ใช้ในอุตสาหกรรม

Type	Typical catalyst	Details of the catalyst
Single metal oxide	Alkaline earth oxide	MgO, CaO, SrO, BaO
	Rare earth oxide	La ₃ O ₃ , YbO ₂
	Transition metal oxide	ZrO ₂
Mixed oxide	Mg-Al mixed oxide	MgO-Al ₂ O ₃
	Mg-Ti mixed oxide	MgO-TiO ₂
Zeolite	Alkali ion-exchanged zeolite	Cs-exchanged zeolite X, Y
	Alkali metal or metal oxide occluded zeolite	Cs-occluded zeolite X, Y
Mesoporous material	Modified mesoporous material	MgO/SBA-15
	Functionalized mesoporous	MCM-41 functionalized with amino groups
	Mesoporous silicon oxynitride	-
Supported catalyst	Compound: Na, K, KF, KNO ₃ , K ₂ O Support: C, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ , MgO	KF/Al ₂ O ₃ , Na/NaOH/Al ₂ O ₃ , Na/MgO
Clay and modified clay	Hydrotalcite, calcined and rehydrated hydrotalcite	Mg-Al hydrotalcite
	Chrysotile	-
	Sepiolite	Magnesium silicate
Oxynitride	Silicon oxynitride	SiON
	Aluminophosphate oxynitride	AlPON
	Zirconophosphate oxynitride	ZrPON
Other	Modified natural phosphate (NP)	Calcined NaNO ₃ /NP

ที่มา : Li (2005)

ในการทดลองเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธีและสภาวะการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมจึงได้เลือกทำการศึกษาวิจัยจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ โพแทสเซียม

คาร์บอนเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ และแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพและความเหมาะสมสำหรับนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสับคำดิบ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ถือเป็นส่วนที่สำคัญในการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา มีความคงตัว และสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในทางอุตสาหกรรม องค์ประกอบทางเคมีจะเป็นสิ่งที่ควรพิจารณามากที่สุด แต่ปัจจัยอื่นทางด้านกายภาพปกติก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน คือ พื้นที่ผิว (Surface area) ความคงทน (Stability) และคุณสมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

วิธีการทั่วไปของการผลิตทางอุตสาหกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด ไม่ว่าจะเป็นโลหะที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับ (Support) เช่น อะลูมินา หรือ ซิลิกา หรือสารประกอบที่อาจจะซับซ้อนมากหรือน้อยก็ตาม ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปจะมีอยู่ 2 แบบ ได้แก่

1. วิธีการตกตะกอน (Precipitation method)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรมน้อยกว่าวิธีการแบบฝังตัวแต่มีข้อได้เปรียบที่ว่า สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์สูงได้ ซึ่งวิธีการแบบฝังตัวทำไม่ได้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนมีอยู่ 2 วิธีคือ

2.1 การตกตะกอนแบบธรรมดา (Precipitation)

เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยมีวิธีการทำโดยการเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงไปในการละลายพวกอัลคาไลน์ไฮดรอกไซด์ หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ซึ่ง จะเกิดการตกตะกอนออกมาในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ ที่สามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ได้เมื่อถูกทำให้ร้อน

2.2 การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

หลักการเกี่ยวกับการตกตะกอนแบบธรรมดา แต่แทนที่จะใช้โลหะเกลือเพียงอย่างเดียว ต้องใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อนที่เรียกว่า “พรีเคอร์เซอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา” (Catalyst precursor) ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน คือ การควบคุมสถานะในการเตรียมเช่น pH ของสารละลาย อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ซึ่งตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมาก

2. วิธีการฝังตัว

เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับที่มีรูพรุนจะสัมผัสกับสารละลายซึ่งโดยปกติจะเป็นสารละลายของสารประกอบโลหะ 1 ชนิดหรือมากกว่าและมีน้ำเป็นตัวทำละลาย หลังจากนั้น ตัวรองรับจะถูกทำให้แห้ง เช่นเดียวกับวิธีการตกตะกอน ขนาดและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นไปตามตัวรองรับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังตัวนี้ต้องการอุปกรณ์น้อยกว่าเนื่องจากไม่มีขั้นตอนการกรอง การจัดรูปร่าง และการล้าง

2.1 การฝังตัวแบบเปียก (Wet impregnation)

วิธีนี้ทำได้โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินไปพอ ดังนั้นจะรู้ปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับก็ต่อเมื่อรู้ปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังการเตรียมจะเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งไม่สะดวกนักที่จะเตรียมในห้องปฏิบัติการ

2.2 การฝังตัวแบบแห้ง (Dry impregnation)

การฝังตัวแบบแห้ง หรืออีกชื่อหนึ่งเรียกว่า Incipient wetness impregnation เป็นวิธีที่ใช้กันทั่วไปในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัวและพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นเหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับ หรืออาจจะน้อยกว่าเล็กน้อย เป็นการควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งจะถูกจำกัดด้วย

ความสามารถในการละลายของสาร หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้ง และนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง หลังจากที่ตัวถูกละลายเข้าไปในรูปพรุนแล้ว การแจกแจงของเกล็ดโลหะในชั้นแรก จะยังไม่สม่ำเสมอ เมื่อทำให้แห้งจะพบโลหะอยู่บริเวณส่วนปลายทางเข้าของรูปพรุน แต่เมื่อตัวถูกละลายเข้าไปในรูปพรุนของตัวรองรับแล้วปล่อยให้แห้งในภาชนะปิด ที่ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัว หลังจาก 1 ชั่วโมงผ่านไปการแจกแจงเกล็ดของโลหะจะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ โดยที่ในการดูดซับเริ่มแรกปริมาณการดูดซับยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย แต่เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้ว ความเข้มข้นของสารละลายจะไม่มีผลต่อการดูดซับอีกต่อไป เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้วขั้นตอนต่อไปเป็นการกำจัดตัวทำละลาย ซึ่งต้องมีการอบแห้ง ในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะอาจทำให้การคาดคะเนความว่องไวของปฏิกิริยาผิดไปได้ เนื่องจากรูปพรุนของตัวรองรับมีขนาดแตกต่างกัน เมื่อทำการระเหยสารละลายที่อยู่ในรูปพรุนที่ขนาดใหญ่กว่าจะระเหยไป เนื่องจากความดันแคปิลารีจะดันสารละลายไปอยู่ในรูปพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า ด้วยเหตุนี้ในการอบแห้งปริมาณความร้อนที่ต้องเป็นไปอย่างช้าๆ

3. กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1 การทำให้แห้ง

สามารถทำได้ทั้งในตู้อบ หรือตั้งทิ้งไว้ในอากาศ แต่โดยส่วนมากนิยมทำให้แห้งโดยการอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสประมาณ 12 ชั่วโมงเพื่อให้แน่ใจว่า น้ำได้ระเหยออกจากโครงสร้างจนหมดแล้ว

3.2 การเผาที่อุณหภูมิสูง

การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง มีเหตุผลหลายประการคือ เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการเช่น ตัวประสาน (Binder) รวมทั้งไอออนบวก และไอออนลบที่ไม่เสถียรและระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในช่วงขั้นตอนแรกเริ่ม แต่ไม่เป็นที่ต้องการในตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายที่เตรียมได้ ทั้งนี้ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผานี้ควรจะสูงพอสมควรเพื่อทำให้เกิดสภาพการรวมตัวของผลึก แต่ต้องไม่ให้สูงมากเกินไป เนื่องจากสภาพดังกล่าวจะลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาลดลง และอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่กระจาย อันเนื่องจากขนาดของรูปพรุนเล็กลง แต่ว่าเหตุที่สำคัญของการเผาที่อุณหภูมิสูงคือ ต้องเปลี่ยนรูปเกล็ด

โลหะ ให้เป็นโลหะออกไซด์ โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิเพื่อใช้ในการเผาขึ้นขึ้นอยู่กับ ชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ด้วย

การวิเคราะห์คุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึก (Crystal) โดยทำมุม θ กับผิวหน้าผลึก รังสีเอ็กซ์บางส่วนจะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของรังสีเอ็กซ์จะผ่านเข้าไปที่ชั้นที่สองของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็จะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปในชั้นที่สามของอะตอม รังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนแบบเดียวกันแล้วคลื่นของรังสีเกิดการเสริมสร้างหรือหักล้างกัน โดยมีเงื่อนไขตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law)

XRD เป็นการใช้ประโยชน์จากรังสีเอ็กซ์ ในอีกวิธีหนึ่งโดยอาศัยความเป็นคลื่นของรังสี ซึ่ง XRD จะเกิดอันตรกิริยาที่โครงสร้างผลึก ในที่นี้อาจเป็นผลึกของธาตุ (ในกรณีที่มีธาตุเป็นองค์ประกอบชนิดเดียว) หรือเป็นผลึกของสารประกอบ เช่น NaCl, SiO₂ ฯลฯ ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าการวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD จะได้ผลการวิเคราะห์ออกมาในรูปของสารประกอบ

2. หลักการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธีการของ BET

จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเครื่อง High speed gas analyzer ค่าพื้นที่ผิวทั้งหมด (total surface area) และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) จะถูกคำนวณให้โดยอัตโนมัติ เมื่อทราบค่าน้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ ซึ่งใช้หลักการวัดพื้นที่ผิวที่นิยมใช้กันมากคือวิธีการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET method) ซึ่งได้หาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและน้ำหนักสารที่ถูกดูดซับไว้ได้ดังนี้

$$\frac{1}{W((P/P_0)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (4)$$

เมื่อ W คือ น้ำหนักของก๊าซที่ถูกดูดซับ ณ ความดันสัมพัทธ์ P/P_0
 W_m คือ น้ำหนักของก๊าซที่ถูกดูดซับจนปกคลุมพื้นผิวทั้งหมดเพียงชั้นเดียว
 C คือ ค่าคงที่ของ BET ซึ่งจะขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับแบบชั้น

เดียว บอกถึงแรงกระทำระหว่างตัวดูดซับ (Adsorbent) และตัวถูกดูดซับ (Adsorbate)

ก๊าซที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว คือ ก๊าซไนโตรเจน ซึ่งจะจำกัดค่าความดันสัมพัทธ์ ในช่วง 0.05 - 0.35 ส่วนค่าคงที่ C สำหรับไนโตรเจนจะมีค่าเท่ากับ 50 – 250 เมื่อทำการพล็อตกราฟระหว่าง $\frac{1}{W((P/P_0) - 1)}$ กับ P/P_0 ตามสมการของ BET จะพบว่าความชันของกราฟและจุดตัดแกน y หาได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{ความชัน} \quad S = \frac{C-1}{W_m C} \quad (5)$$

$$\text{จุดตัดแกน y} \quad i = \frac{1}{W_m C} \quad (6)$$

ดังนั้นจึงสามารถหาค่า W_m ได้จากความชันและจุดตัดแกน y ของกราฟดังนี้

$$W_m = \frac{1}{S + i} \quad (7)$$

และจะสามารถคำนวณพื้นที่ผิวทั้งหมดได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวอย่าง} \quad S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (8)$$

เมื่อ N คือ เลขอะโวกาโด เท่ากับ 6.23×10^{23} โมเลกุลต่อโมล
 M คือ น้ำหนักโมลของตัวถูกดูดซับ
 A_{cs} คือ พื้นที่หน้าตัดของตัวถูกดูดซับ สำหรับออกซิเจนที่ 77 K มีค่าเท่ากับ $16.2 \text{ \AA}^2$ ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างจะหาได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{พื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ} \quad S = \frac{S_t}{w} \quad (9)$$

เมื่อ	S	คือ พื้นที่ผิวจำเพาะ
	w	คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ (น้ำหนักของตัวอย่างที่ทำการวัดพื้นที่ผิว)
	A_{cs}	คือ พื้นที่หน้าตัดของตัวถูกดูดซับ สำหรับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K มีค่าเท่ากับ $16.2 \text{ \AA}^2$

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

López *et al.* (2005) ได้รายงานผลของการศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของ Triacetin กับเมทานอลจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ต่างชนิดกันภายใต้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C ในถังปฏิกรณ์แบบกะที่มีสารตั้งต้นปริมาณรวม 49 กรัม และมีการกวนอย่างต่อเนื่องด้วยความเร็ว 1,700 รอบต่อนาที โดยมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 กรัมหลังจากที่ของผสมของสารตั้งต้นเข้าสู่สถานะที่อุณหภูมิคงตัวที่ 60 °C แล้ว และหลังจากการศึกษาพบว่า ETS-10 (Na, K) มีประสิทธิภาพดีที่สุดในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ที่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกันได้แก่ Amberlist-15, SZ, Nafion NR50 และ WZ

อย่างไรก็ตามในผลการทดลองได้กล่าวถึงแม้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสของ ETS-10 (Na, K) จะมีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดอยู่มาก แต่อัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสนี้จะเร็วกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด

Huajun *et al.* (2006) ได้ทำการสังเคราะห์ไดฟีนิลคาร์บอเนต (Diphenyl carbonate) โดยทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไดเมทิลคาร์บอเนต (Dimethyl carbonate) กับ ฟีนอล (Phenol) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เพื่อศึกษาถึงอิทธิพลของปริมาณสัดส่วนในการใช้ $\text{Cu}_{32}\text{PMo}_{12}\text{O}_4$ บนตัวรองรับ SiO_2 ต่อปริมาณไดฟีนิลคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้ สำหรับ SiO_2 ที่ใช้เป็นตัวรองรับจะถูกนำมาเผาที่อุณหภูมิ 500 °C ก่อนการนำมาเติม $\text{Cu}_{32}\text{PMo}_{12}\text{O}_4$ ด้วยวิธี Impregnation และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปเผาที่ความร้อนสูงอีกครั้งที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ กันเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งหลังจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 175 °C พบว่าปริมาณไดฟีนิลคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีปริมาณการเติม $\text{Cu}_{32}\text{PMo}_{12}\text{O}_4$ บนพื้นผิวของ SiO_2 มากขึ้น และที่การเติม $\text{Cu}_{32}\text{PMo}_{12}\text{O}_4$ มากที่สุด 26% มีประสิทธิภาพดีที่สุดในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไดเมทิลคาร์บอเนตกับฟีนอลเพื่อสังเคราะห์ไดฟีนิลคาร์บอเนต

Xie *et al.* (2006) ได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) บนตัวรองรับซีโอไลต์ NaX (Si/Al = 1.23) โดยศึกษาผลของปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์บนพื้นผิวของตัวรองรับ พบว่าปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 10% บนตัวรองรับทำปฏิกิริยาที่สถานะการใช้เมทานอลต่อน้ำมัน 10 ต่อ

1 เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ 3% โดยน้ำหนักสามารถผลิตไบโอดีเซลได้สูงสุด ร้อยละ 85.6

Kim *et al.* (2004) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพันธุ์ $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองเพื่อศึกษาหาสภาวะการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมโดยใช้ร่วมกับนอร์มอลเฮกเซน (n-hexane) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายร่วม (Co-solvent) ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 °C และให้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้ $\text{Na}/\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวีวิพันธุ์ในการเร่งปฏิกิริยาร่วมกับตัวทำละลายร่วมที่สภาวะเดียวกันจะให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้สูงเท่ากับการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์

Jitputti *et al.* (2005) ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพันธุ์ชนิดกรด และ เบส สำหรับทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและน้ำมันมะพร้าวกับเมทานอลเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพันธุ์ที่เหมาะสมสำหรับผลิตไบโอดีเซลโดยทำปฏิกิริยาภายในถังปฏิกรณ์สเตนเลสปริมาตร 300 มิลลิลิตร ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดก่อนนำมาใช้จะถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง ซึ่งหลังจากทำการศึกษาภายในระบบที่มีการกวนด้วยความเร็ว 350 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 200 °C ในทุกการทดลอง พบว่าสำหรับน้ำมันปาล์มตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในการผลิตไบโอดีเซล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงลำดับตามความว่องไวต่อปฏิกิริยาจากมากไปหาน้อยคือ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 > \text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2 > \text{ZnO} > \text{KNO}_3/\text{ZrO}_2 > \text{KNO}_3/\text{KL zeolite} > \text{ZrO}_2$ และสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันมะพร้าวพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เรียงตามความว่องไวจากมากไปหาน้อยได้แก่ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 > \text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2 > \text{ZnO} > \text{KNO}_3/\text{KL zeolite} > \text{KNO}_3/\text{ZrO}_2 > \text{ZrO}_2$ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ให้ปริมาณไบโอดีเซลสูงสุกร้อยละ 90.3 และ 86.3 จากน้ำมันปาล์มและน้ำมันมะพร้าวตามลำดับ

Liu *et al.* (2007) ได้ทำการศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SrO ซึ่งมีค่าความแรงของความเป็นเบสสูงกว่า $H_- = 26.5$ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เริ่มต้นจากการเผา SrCO_3 ในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1,200 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงเพื่อเปลี่ยนรูปไปเป็น SrO และจากการทดลองพบว่าปริมาณการใช้ SrO 3% โดยน้ำหนักสามารถสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ได้สูงสุด มากกว่า 95% ที่อุณหภูมิ 65 °C สัดส่วนโมลของเมทานอลกับน้ำมัน 12 ต่อ 1 โดยมีการกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที และนอกจากนี้ยังเป็นที่น่า

สังเกตว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาวีริพันธุ์ SrO ยังคงมีประสิทธิภาพดีเมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำซึ่งจากการทดลองพบว่าหลังจากการใช้ซ้ำแล้ว 10 ครั้งยังสามารถให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงเกินกว่า ร้อยละ 90

Granados *et al.* (2007) ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดดอกทานตะวันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซึ่งมีวัตถุประสงค์หลักเพื่อศึกษาประสิทธิภาพของแคลเซียมออกไซด์โดยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเก็บรักษาที่แตกต่างกัน ได้แก่ การเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบสุญญากาศซึ่งมีสารดูดความชื้นเพื่อกำจัดองค์ประกอบของน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และการเก็บภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติระหว่างวันที่มีความชื้นและอากาศเป็นเวลา 10 วันก่อนการนำมาทำปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสาเหตุหลักในการทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงโดยที่จากผลการวิเคราะห์พบว่า อิทธิพลของคาร์บอนไดออกไซด์ และความชื้นในอากาศส่งผลให้เกิดองค์ประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมไฮดรอกไซด์เจือปนอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลงซึ่งหากมีการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่าหรือเท่ากับ 973 K ก่อนการนำไปใช้ในการทำปฏิกิริยาจะทำให้สารเจือปนเหล่านี้ถูกกำจัดออกไปและทำให้แคลเซียมออกไซด์กลับมามีประสิทธิภาพดีขึ้นได้

Xie *et al.* (2005) ผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมบนตัวรองรับอะลูมินา เพื่อศึกษาถึงความรุนแรงของเบสในปฏิกิริยาและสภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม ซึ่งเริ่มจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารละลายโพแทสเซียมในเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันพบว่าสามารถผลิตไบโอดีเซลได้สูงสุด 87% ที่สภาวะการใช้สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 6.5% โดยมีการกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 7 ชั่วโมง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือโพแทสเซียมในเตรท 35% บนตัวรองรับอะลูมินาที่ถูกเผาด้วยความร้อนสูงที่อุณหภูมิ 773 K เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

Xie and Haitao (2005) ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันจากน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวีริพันธุ์โพแทสเซียมไอโอไดด์บนตัวรองรับอะลูมินา (KI/Al_2O_3) รวมถึงศึกษาถึงผลของความแรงของความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสภาวะต่างๆ กันต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ และทำการศึกษาสภาวะการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่เหมาะสมที่ปัจจัยการทำปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ สัดส่วนโมลของเมทานอล ปริมาณ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาซึ่งจากการทดลองพบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพแทสเซียมไฮไดรด์ 35% บนตัวรองรับอะลูมินาที่ถูกเผาด้วยความร้อนสูงที่อุณหภูมิ 773 K เป็นเวลา 3 ชั่วโมงมีความเป็นเบสแรงที่สุดและให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงที่สุดถึงร้อยละ 96 จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่สภาวะการใช้สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5% โดยมีการกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 8 ชั่วโมงภายใต้กระบวนการควบแน่นของเมทานอล

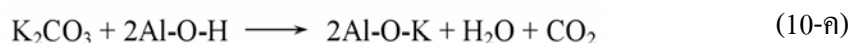
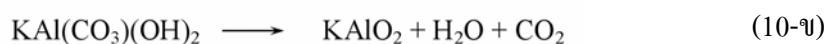
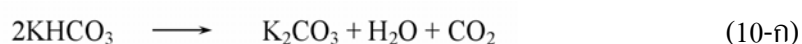
Xie *et al.* (2006) ได้ทำการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮดรอกไซด์ (Mg-Al hydrotalcite) สำหรับปฏิกิริยาเมทาโนไลซิสหรือปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้เมทานอลกับน้ำมันถั่วเหลืองโดยที่ทำการศึกษาผลกระทบจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากสัดส่วนโดยโมลของการใช้แมกนีเซียมกับอะลูมิเนียม และอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความร้อนสูงต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ซึ่งจากการทดลองพบว่า การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 773 K ที่อัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมเป็น 3 เท่าของอะลูมิเนียมมีปริมาณความเป็นเบสสูงที่สุดและให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 67 ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่ใช้สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 7.5% โดยน้ำหนัก และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 9 ชั่วโมง

Ebiura *et al.* (2005) ได้ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรโอเลอิน (Triolein) กับเมทานอลโดยใช้สารประกอบของโลหะหมู่อัลคาไลน์บนตัวรองรับอะลูมินาซึ่งเตรียมโดยใช้วิธี Impregnation เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากการศึกษาพบว่าสารประกอบของโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับอะลูมินามีประสิทธิภาพสูงสุดในการทำปฏิกิริยาโดยที่ให้ปริมาณเมทิลโอเลเอต (Methyl oleate) สูงถึงร้อยละ 94 ที่สภาวะการใช้เมทานอลต่อไตรโอเลอิน 24.8 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม และเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมงโดยมี THF เป็นตัวทำละลายร่วม (Co-solvent)

Alonso *et al.* (2007) ทำการทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) โดยใช้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Wet impregnation ด้วยสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต สำหรับผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดดอกทานตะวันโดยจากการทดลองพบว่า $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาซึ่งให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงเกือบ 100% ภายในเวลา 30 นาทีแต่ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วหลังจากผ่านการใช้งานไปแล้ว

เพียงครั้งเดียวซึ่งในการทดลองพบว่าเกิดจากสาเหตุที่มีไอออนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวบางส่วนถูกละลายกับเมทานอลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไวลงไป

และนอกจากนี้ในการทดลองยังมีการศึกษาถึงขั้นตอนของการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยความร้อนซึ่งได้ผลการวิเคราะห์ดังสมการที่ 10-ก ถึง 10-ค



จากการสลายตัวทั้ง 3 ขั้นตอนประกอบด้วยการกำจัดน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออก โดยการสลายตัวของโพแทสเซียมไบคาร์บอเนต (KHCO_3) ที่เกิดจากขั้นตอนการเตรียมปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิประมาณ 373-473 K เป็นโพแทสเซียมคาร์บอเนต ต่อมาที่อุณหภูมิประมาณ 500-620 K เป็นขั้นตอนการสลายตัวของโพแทสเซียมไฮโดรอะลูมิเนียมคาร์บอเนต ($\text{KAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ของอะลูมิเนียมและโพแทสเซียม (KAlO_2 หรือ Spinel $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) และสุดท้ายที่อุณหภูมิ 610 K เป็นขั้นตอนการสลายตัวของโพแทสเซียมคาร์บอเนตซึ่งไม่ได้ถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ $\text{KAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนรูปเข้ากับพื้นผิวของ Al-OH จนกระทั่งอยู่ในรูปของ Al-O-K จากการเข้าแทนที่ของโปรตอนโดยไอออนของโพแทสเซียม

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. อุปกรณ์

- 1.1 เครื่องชั่งน้ำหนักความละเอียดถึงตำแหน่งที่ 4: Gottingen รุ่น Sartorius BL 210s, Germany
- 1.2 เครื่องให้ความร้อนไฟฟ้า (Hot-plate magnetic stirrer): SCHOTT รุ่น GmbH D-55122 Mainz
- 1.3 เต้าอบให้ความร้อนด้วยไฟฟ้า: Schutzart รุ่น DIN EN 60619-IP20
- 1.4 อุปกรณ์วัดอุณหภูมิ (Thermometer)
- 1.5 นาฬิกาจับเวลา (Stop watch)
- 1.6 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
- 1.7 เครื่องแก้วและชุดอุปกรณ์แบบกะ (Batch reactor)
- 1.8 เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟี: SHIMADZU รุ่น GC 2010
- 1.9 เครื่องวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD): Philips รุ่น X'Pert

2. สารเคมี

- 2.1 แคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide, CaO) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท APS AJAX Finechem ประเทศออสเตรเลีย
- 2.2 โพแทสเซียมคาร์บอเนต (Potassium carbonate, K_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 98% ผลิตโดยบริษัท APS AJAX Finechem ประเทศออสเตรเลีย
- 2.3 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน

2.4 โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate, Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 98% ผลิตโดยบริษัท APS AJAX Finechem ประเทศออสเตรเลีย

2.5 แมกนีเซียมไนเตรท ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท APS AJAX Finechem ประเทศออสเตรเลีย

2.6 อะลูมิเนียมไนเตรท ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98% ผลิตโดยบริษัท APS AJAX Finechem ประเทศออสเตรเลีย

2.7 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน

2.8 เมทานอล (Methanol, CH_3OH) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ (Analytical grade) ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน

2.9 น้ำมันสนุดำดิบจากโครงการ ไร่สุวรรณ จังหวัดนครราชสีมา (ค่า Acid value = 3.85, มวลโมเลกุล = 869.57) ซึ่งถูกเก็บรักษาที่ภาชนะปิดมิดชิด และไม่ถูกแสงโดยหลังจาก 4 เดือนแล้ว ค่า Acid value มีค่าเป็น 6.68)

2.10 เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF) เกรดสำหรับใช้วิเคราะห์ (HPLC grade) ผลิตโดยบริษัท Lab-Scan ประเทศไอร์แลนด์

2.11 นอร์มอลเฮปเทน (n-heptane) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ ผลิตโดยบริษัท Lab-Scan ประเทศไอร์แลนด์

2.12 เมทิลเฮปตะดิวตาโนเอต แบบใช้สำหรับก๊าซโครมาโตกราฟี ผลิตโดย Fluka ประเทศเยอรมัน

2.13 ไซโคลเฮกเซน (Cyclohexane, C_6H_{12}) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ ผลิตโดยบริษัท Lab-Scan ประเทศไอร์แลนด์

2.14 ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ ผลิตโดยบริษัท Lab-Scan ประเทศไอร์แลนด์

วิธีการ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้ทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มของ Single metal oxide โพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ (K_2CO_3/CaO) ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มของ Supported catalyst และ แมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรแทลไซต์ (Mg-Al hydrotalcite) ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มของ Clay and modified clay เพื่อศึกษาถึงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ประเภท โดยแบ่งขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 3 ส่วนคือ

1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์

- 1.1.1 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 20 กรัม ลงในถ้วยกระเบื้อง
- 1.1.2 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชั่งไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
- 1.1.3 เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในสภาวะที่แห้งสนิทโดยเก็บในที่ที่มีสารดูดความชื้น

1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์

- 1.2.1 หาปริมาณน้ำสูงสุดที่แคลเซียมออกไซด์สามารถดูดซับได้โดยการหยคน้ำกลั่นลงบนแคลเซียมออกไซด์ซึ่งจากการทดลองพบว่า แคลเซียมออกไซด์ 1 กรัมมีความสามารถในการดูดซับน้ำได้สูงสุด 0.87 มิลลิลิตรต่อกรัมของแคลเซียมออกไซด์

- 1.2.2 ชั่งตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ 20 กรัม

- 1.2.3 นำโพแทสเซียมคาร์บอเนต 6.4 กรัมละลายกับน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 17.4 มิลลิลิตร

- 1.2.4 หยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้ลงบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์และกวนจนอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งไม่พบฟองอากาศเกิดขึ้นอีก

- 1.2.5 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

- 1.2.6 บดตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นผงละเอียด

1.2.7 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

1.2.8 เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในสถานะที่แห้งสนิทโดยเก็บในที่ที่มีสารดูด

ความชื้น

1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทดลองนี้เตรียมขึ้นโดยใช้วิธีของ Xie *et al.* (2006) ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

1.3.1 ชั่งแมกนีเซียมไนเตรท 72.52 กรัม และอะลูมิเนียมไนเตรท 34.45 กรัม ละลายลงในน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 187 มิลลิลิตร

1.3.2 ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 11.92 กรัม ละลายลงในน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร

1.3.3 ชั่งโซเดียมคาร์บอเนตละลายลงในน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 187 มิลลิลิตร

1.3.4 นำสารละลายผสมของแมกนีเซียมไนเตรทกับอะลูมิเนียมไนเตรท และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตผสมกันอย่างช้าๆ พร้อมกับกวนอย่างต่อเนื่อง

1.3.5 ปรับค่า pH ของระบบให้อยู่ในช่วง 8-10 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

1.3.6 ทำการกวนอย่างต่อเนื่องต่อไปอีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

1.3.7 ตั้งทิ้งไว้โดยรักษาอุณหภูมิของระบบให้คงที่ที่ 60 °C เป็นเวลา 18 ชั่วโมง

1.3.8 กรองตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งน้ำที่ใช้ล้างมีค่า pH เท่ากับ 7

1.3.9 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่กรองเสร็จหลังจากการล้างไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

1.3.10 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชั่งไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

1.3.11 เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในสถานะที่แห้งสนิทโดยเก็บในที่ที่มีสารดูด

ความชื้น

2. การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยใช้เทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) โดยใช้เครื่อง Philips X'pert ซึ่งประกอบด้วย Proportion detector แบบบรรจุก๊าซซีนอน (Xe) และใช้รังสี Cu- α (40 kV, 30 mA) ซึ่งมีความยาวคลื่น 1.5406 nm. และตรวจวัดในช่วงมุมสองกวด 2θ เท่ากับ $5-80^\circ$ ด้วย Step size เท่ากับ 0.02 deg/step และอัตราเร็วในการสองกวดเท่ากับ 0.04 deg/min เป็นเวลา 31.15 นาทีซึ่งขั้นตอนต่างๆ แสดงในภาคผนวก จ

2. หลักการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธีการของ BET

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการของ BET ด้วยเครื่อง High speed gas analyzer รุ่น Nova 1200 ของบริษัท Quantachrome ซึ่งขั้นตอนต่างๆ แสดงในภาคผนวก จ

3. การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อน (DSC-TGA)

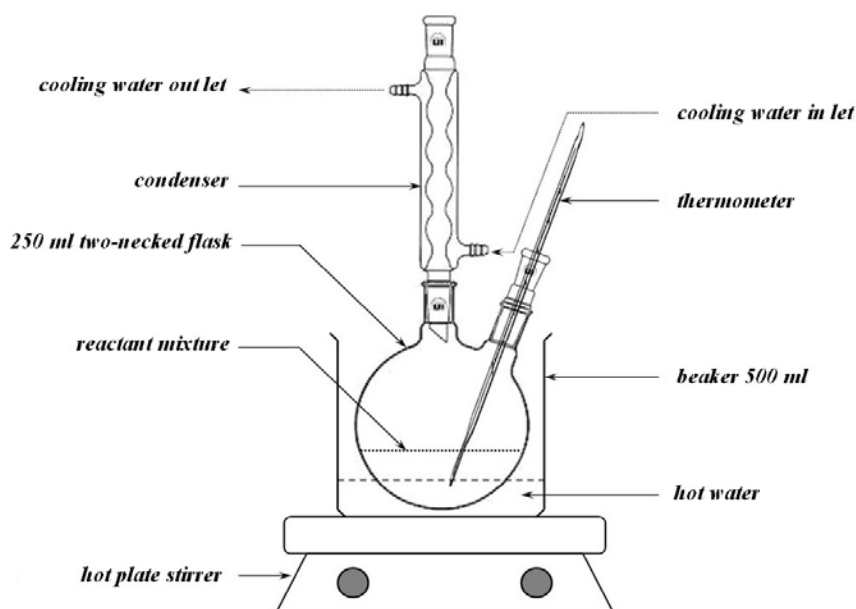
การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเครื่อง DSC-TGA analyzer ของบริษัท Perkin Elmer มีขั้นตอนการวิเคราะห์ในภาคผนวก จ

3. การเตรียมอุปกรณ์สำหรับการทดลองปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

เนื่องจากการทดลองที่อุณหภูมิที่สูงใกล้เคียงกับจุดเดือดของเมทานอลทำให้อาจเกิดการระเหยของเมทานอลออกจากระบบได้ทำให้ในชุดการทดลองจำเป็นต้องติดตั้งระบบควบแน่น (Reflux) เมทานอลกลับสู่ระบบ ในที่นี้ชุดอุปกรณ์สำหรับการทดลองประกอบด้วย เครื่องควบแน่น เครื่องให้ความร้อนไฟฟ้า อุปกรณ์วัดอุณหภูมิ อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath) และเครื่องทำปฏิกิริยาชนิด 2 คอ แบบกะ ดังภาพที่ 4

สำหรับในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันจะประกอบด้วยการแยกศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่ละปัจจัยได้แก่ ชนิดของตัวทำละลายรวมที่ใช้ สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน เวลาใน

การเกิดปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และอัตราเร็วในการกวน โดยที่ในระหว่างทำการทดลองจะกำหนดให้ปัจจัยอื่นที่ยังไม่ได้ทำการศึกษาคงที่ตลอดการทดลองซึ่งมีขั้นตอนดังนี้



ภาพที่ 4 อุปกรณ์สำหรับการทดลองทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

3.1 ชั่งน้ำมันสบู่ดำดิบปริมาณ 30 กรัมใส่ลงในเครื่องแก้วปฏิกรณ์ชนิด 2 คอและอุ่นที่อุณหภูมิ 75°C

3.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามปริมาณที่ใช้ในแต่ละการทดลอง

3.3 ชั่งเมทานอลโดยใช้สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำดิบตามที่คำนวณได้ในแต่ละการทดลอง

3.4 ชั่งตัวทำละลายร่วมที่ใช้ศึกษาได้แก่ เตตระไฮโดรฟูแรน (THF) หรือ 1,4-Dioxane ปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

3.5 ใส่เมทานอล ตัวทำละลายร่วม และตัวเร่งปฏิกิริยา ลงไปในน้ำมันที่อุ่นเตรียมไว้

3.6 ติดตั้งระบบตามภาพที่ 4 โดยให้มีการกวนอย่างต่อเนื่องตามระยะเวลาที่ใช้ศึกษาในแต่ละการทดลอง

3.7 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ตั้งทิ้งไว้ 2 ชั่วโมงเพื่อให้เกิดการตกตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.8 นำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่แยกได้ใส่ลงในกรวยแยกเพื่อรอการแยกชั้นระหว่างเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรินเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.9 ไซเอเฉพาะส่วนของเมทิลเอสเทอร์ซึ่งอยู่ชั้นบนเพื่อนำมาล้างกลีเซอรินที่เจือปนอยู่ด้วยน้ำกลั่น

3.10 นำเมทิลเอสเทอร์ที่ผ่านกระบวนการล้างมาทวนผสมกับโซเดียมซัลเฟตเพื่อลดความชื้นออกเป็นเวลา 30 นาที

3.11 แยกเอาเมทิลเอสเทอร์ที่ผ่านการลดความชื้นออกเก็บไว้ในขวดเก็บสารตัวอย่างเพื่อรอการนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

4. การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซ (Gas chromatography)

หลังจากผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันแล้ว เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จะถูกนำมาวิเคราะห์หาค่าประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซ โดยมีขั้นตอนและการเตรียมการดังต่อไปนี้

1. ชั่งเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ปริมาณ 50 มิลลิกรัมบรรจุลงในขวดเก็บสารปริมาตร 2 มิลลิลิตร
2. เติมสารละลายมาตรฐานเมทิลเฮปตะดีคาโนเอต 10 มิลลิกรัมต่อ นอมอลเฮปเทน (n-heptane) 1 มิลลิลิตร ปริมาณ 1 มิลลิลิตร โดยใช้ Pipette
3. เขย่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้อย่างรุนแรงเพื่อให้เกิดการผสมเข้ากันอย่างดี
4. นำสารตัวอย่างที่เตรียมได้ไปฉีดกับเครื่องวิเคราะห์ก๊าซในปริมาณ 1 ไมโครลิตร
5. นำพื้นที่ใต้กราฟที่เครื่องวิเคราะห์ก๊าซประมวลผลได้มาคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์โดยใช้สมการที่ 11 ในการคำนวณ และหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้เทียบกับน้ำมันสนุดำเริ่มต้น (Yield) จากสมการที่ 12

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (11)$$

$$Yield(\%) = C \times \frac{W_f}{W_i} \quad (12)$$

เมื่อ C คือ ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

$\sum A$ คือ พื้นที่พีค (Peak) รวมของเมทิลเอสเทอร์ตั้งแต่ C_{14} ถึง $C_{24:1}$

A_{EI}	คือ พื้นที่ผิวที่ตรงกันกับของเมทิลเฮปตะดีคาโนเอท
C_{EI}	คือ ความเข้มข้นหน่วย มิลลิกรัม/มิลลิลิตร ของสารละลายเมทิลเฮปตะดีคาโนเอท
V_{EI}	คือ ปริมาตรในหน่วย มิลลิลิตร ของสารละลายเมทิลเฮปตะดีคาโนเอท
m	คือ มวลในหน่วย มิลลิกรัม ของสารตัวอย่าง
W_i	คือ น้ำหนักของน้ำมันสบู่ดำดิบเริ่มต้น
W_f	คือ น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้

5. การวิเคราะห์คุณสมบัติของไบโอดีเซล

จากคุณสมบัติที่มีความคล้ายคลึงกันมากระหว่างน้ำมันดีเซลกับไบโอดีเซลทำให้ปัจจุบันสถานีเติมน้ำมันต่างๆ ได้มีการผสมน้ำมันดีเซลกับไบโอดีเซลในอัตราส่วนต่างๆ เพื่อให้บริการแก่ผู้บริโภคอย่างแพร่หลายแล้วซึ่งไบโอดีเซลหรือ B100 ที่นำมาเจือจางกับน้ำมันดีเซลนั้นต้องมีคุณสมบัติต่างๆ ผ่านตามมาตรฐานที่กำหนดไว้โดยพิจารณาจากคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงบางประการของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ ความหนาแน่น ความหนืด จุดหมอก จุดวาบไฟ และจุดไหลเท ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญของน้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อเทียบกับน้ำมันดีเซลปิโตรเลียม ซึ่งค่าที่ทดสอบได้ควรมีคุณสมบัติใกล้เคียงกันกับน้ำมันดีเซล ทั้งนี้ได้ทำการทดสอบคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงดังกล่าวด้วยวิธีการดังนี้

5.1 การทดสอบความถ่วงจำเพาะโดยใช้ไฮโดรมิเตอร์ (Hydrometer)

การวิเคราะห์หาค่าความถ่วงจำเพาะของของเหลวสามารถหาได้โดยใช้ไฮโดรมิเตอร์ ซึ่งแสดงในภาพที่ 5 โดยในการทดลองจะทำการจุ่มไฮโดรมิเตอร์ลงในของเหลวหรือสารตัวอย่างที่บรรจุในภาชนะทรงกระบอกและอ่านค่าความถ่วงจำเพาะจากสเกลของไฮโดรมิเตอร์ที่ลอยอยู่ได้ในสารตัวอย่างในระดับที่เหมาะสม ซึ่งค่าความถ่วงจำเพาะที่วัดได้เป็นกระบวนการวัดโดยใช้วิธี ASTM1298



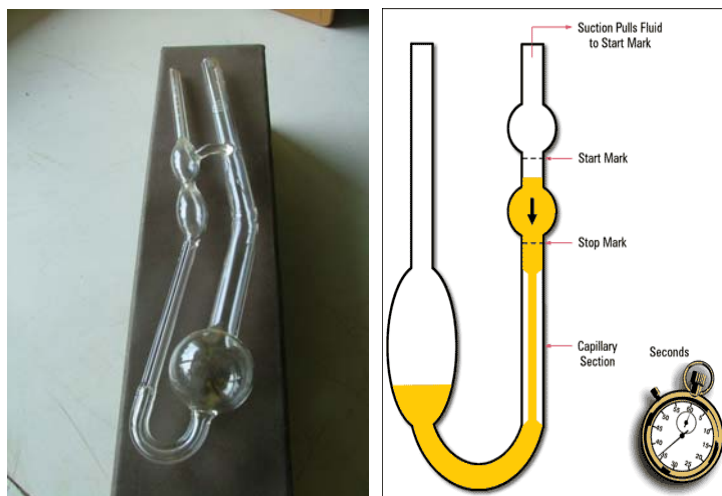
ภาพที่ 5 ไสโครมิเตอร์ เครื่องมือทดสอบความหนาแน่น

5.2 การวิเคราะห์ความหนืดโดยใช้วิสโคมิเตอร์ (Viscometer)

การวัดความหนืดของไบโอดีเซลโดยใช้วิสโคมิเตอร์สามารถทำได้โดยการวัดเวลาที่น้ำมันไหลจากจุดเริ่มต้นจนถึงจุดสิ้นสุดการจับเวลาที่กำกับไว้ในอุปกรณ์ ดังแสดงในภาพที่ 6 โดยนำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าความหนืดจากสมการที่ 13

$$V = Ct \quad (13)$$

เมื่อ	V	คือ ความหนืดในหน่วยเซนติสโตก
	C	คือ ค่าคงที่ของวิสโคมิเตอร์ ในที่นี้เท่ากับ 0.014151
	t	คือ เวลาในหน่วยวินาที



ภาพที่ 6 วิสโคมิเตอร์ เครื่องมือทดสอบความหนืด

5.3 การหาจุดหมอกควัน

จุดหมอก มีหน่วยเป็นองศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) ทำการทดสอบโดยใช้ เครื่องมือหาจุดหมอก โดยอ่านค่าอุณหภูมิแรกสุดที่น้ำมันเริ่มเป็นไขจากเทอร์โมมิเตอร์ที่จุ่มอยู่ในหลอดแก้วซึ่งแช่อยู่ในถังน้ำแข็ง ดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 เครื่องมือทดสอบจุดหมอก

5.4 การหาจุดวาบไฟ

จุดวาบไฟ มีหน่วยเป็นองศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) ทำการทดสอบโดยใช้ Pensky-Martens closed flash tester ดังแสดงในภาพที่ 8 ทดลองโดยนำสารที่ต้องการหาจุดวาบไฟใส่ในถ้วยโลหะที่มีด้ามจับ หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นอย่างช้าๆ พร้อมกับจุดไฟในช่วงที่อุณหภูมิสูงขึ้นแต่ละช่วง จนได้แสงวาบขึ้นเป็นครั้งแรกและบันทึกค่าอุณหภูมิมิฉะนั้น



ภาพที่ 8 Pensky-Martens closed flash tester เครื่องมือทดสอบจุดวาบไฟ

5.5 การวัดค่าความเป็นกรด

การวัดค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลในหน่วย มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมของไบโอดีเซลสามารถทำได้โดยการไทเทรตหาจุดยุติระหว่างไบโอดีเซลกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร โดยมีสารละลายฟีนอล์ฟทาลินเป็นตัวชี้วัดจุดยุติซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ชั่งไบโอดีเซลที่ต้องการทดสอบปริมาณ 5 กรัมในภาชนะเครื่องแก้ว
2. เติมน้ำโซโพรพานอลปริมาณ 50 มิลลิลิตร ผสมกับไบโอดีเซลพร้อมกับเขย่าให้เข้ากัน
3. เติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลินปริมาณ 2-3 หยด

4. เติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ในบิวเรต
5. ไขวาล์วของบิวเรตให้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ไหลอย่างช้าๆ ผสมกับไบโอดีเซลที่เตรียมไว้พร้อมกับเขย่าเบาๆ
6. สังเกตการทดลองจนกระทั่งสีของระบบเปลี่ยนเป็นสีชมพูบานเย็น
7. ไขปิดวาล์วของปิเปตต์ทันทีหลังจากระบบเปลี่ยนสีเป็นสีชมพูบานเย็น
8. อ่านปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการหาจุดยุติและบันทึกผลการทดลอง
9. คำนวณหาค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลจากสมการที่ 14

$$TAN = \frac{56.1 \times M \times V}{m} \quad (14)$$

เมื่อ	M	คือ ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในหน่วย โมล/ลิตร
	V	คือ ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในหน่วยมิลลิลิตร
	m	คือ มวลในหน่วย กรัม ของไบโอดีเซลที่ใช้ในการหาจุดยุติ

ผลและวิจารณ์

การผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จะประกอบด้วยขั้นตอนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การทดสอบปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล และการทดสอบคุณสมบัติของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากการผลิตในสภาวะที่เหมาะสม โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกนำมาทำการทดลองได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ โพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ และแมกนีเซียมอะลูมิเนียม ไฮดรอกไซด์

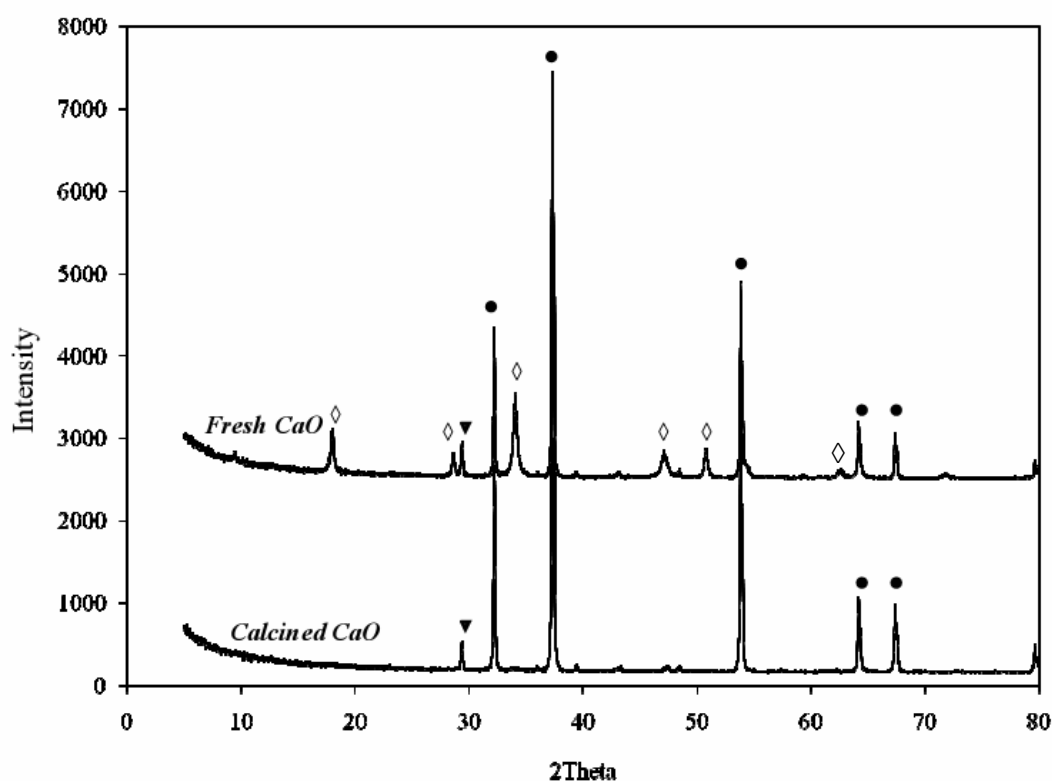
การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การวิเคราะห์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction)

สำหรับแคลเซียมออกไซด์นั้น ก่อนการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซล จำเป็นต้องมีการปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดสารประกอบต่างๆ ที่เจือปนอยู่โดยเฉพาะ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งเกิดขึ้นจากการเก็บรักษาตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลานานทำให้เกิดการทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์และความชื้นในอากาศเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไป (Granados *et al.*, 2007) โดยที่ในขั้นตอนการปรับสภาพนั้นใช้วิธีการเผาด้วยความร้อนสูงที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการเผาแล้วมาทดสอบโดยใช้เทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงในภาพที่ 9

จากภาพที่ 9 เป็นผลของการวิเคราะห์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เปรียบเทียบกับแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการเผาซึ่งจากผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่า องค์ประกอบของสารที่มีอยู่ในแคลเซียมออกไซด์ทั้งก่อนและหลังการปรับสภาพมีความแตกต่างกัน โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ก่อนการปรับสภาพจะพบผลึกของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ปรากฏอยู่และหลังจากการปรับสภาพแล้วพบว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ไม่ปรากฏอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ยังคงมีองค์ประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมออกไซด์ที่ถูกตรวจ

พบ อย่างไรก็ตามหากต้องการกำจัดองค์ประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนตออกจากแคลเซียมออกไซด์อาจต้องใช้อุณหภูมิในการเผาที่สูงกว่า 700 °C (Granados *et al.*, 2007)

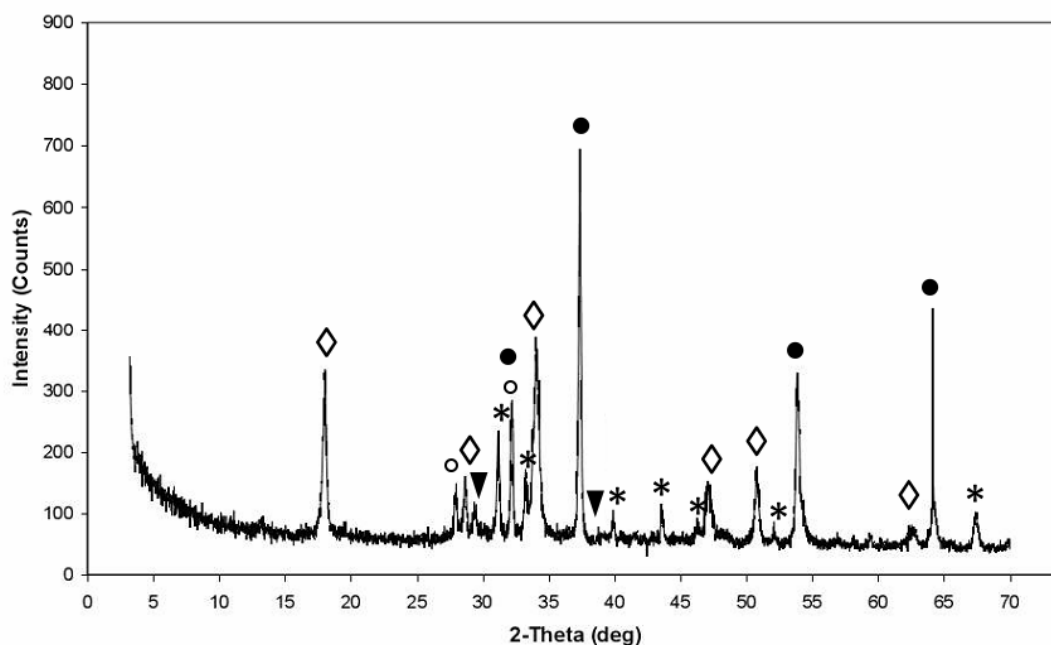


ภาพที่ 9 การวิเคราะห์สารประกอบในเชิงเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ด้วยเครื่อง XRD
(◇ = $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ▼ = CaCO_3 และ ● = CaO)

ทั้งนี้มีความเป็นไปได้ว่า ผลึกของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์มีความว่องไวสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันน้อยกว่าแคลเซียมออกไซด์ (Kouzu *et al.*, 2007) ดังนั้นการมีผลึกของแคลเซียมไฮดรอกไซด์บนผิวของแคลเซียมออกไซด์ทำให้พื้นผิวที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ซึ่งมีความว่องไวว่าลดลง ส่งผลให้พื้นที่ผิวว่องไวของแคลเซียมออกไซด์ไม่ถูกใช้งาน

สำหรับการเก็บรักษาตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการปรับสภาพแล้วควรเก็บในที่ไม่ให้ถูกอากาศโดยมีสารดูดความชื้นป้องกันการทำปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมออกไซด์กับน้ำซึ่งจะทำให้

เกิดผลึกของแคลเซียมไฮดรอกไซด์และส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมีประสิทธิภาพลดลงได้อีก Granados *et al.* (2007)



ภาพที่ 10 การวิเคราะห์สารประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/CaO ด้วยเครื่อง XRD (● = CaO, ▼ = $CaCO_3$, * = $K_2Ca(CO_3)_2$, ○ = KCO และ ◇ = $Ca(OH)_2$)

สำหรับการวิเคราะห์ผลึกของ K_2CO_3/CaO ด้วยเครื่อง XRD แสดงในภาพที่ 10 พบว่า หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ $550^\circ C$ ยังคงมีองค์ประกอบของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ปนอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเกิดจากการที่แคลเซียมออกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำที่ใช้เป็นตัวทำละลายในกระบวนการเติม K_2CO_3 ลงบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ จากภาพที่ 10 แสดงให้เห็นว่าการเผาที่อุณหภูมิ $550^\circ C$ ไม่สามารถทำให้แคลเซียมไฮดรอกไซด์สลายตัวอย่างสมบูรณ์และเหลืออยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/CaO แต่อย่างไรก็ตามแคลเซียมไฮดรอกไซด์ก็มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในระดับหนึ่งแม้จะว่องไวน้อยกว่าเมื่อเทียบกับแคลเซียมออกไซด์ (Kouzu *et al.*, 2007) แต่ก็ไม่ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/CaO ลดลง

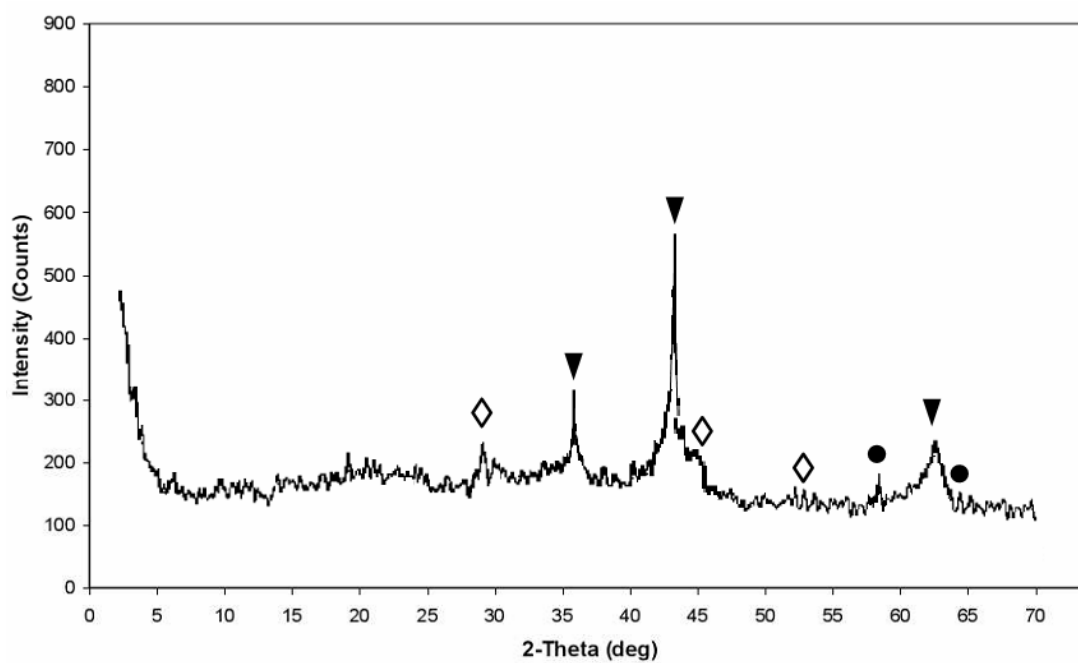
นอกจากนี้ยังพบองค์ประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งมีในแคลเซียมออกไซด์เริ่มต้น ดังผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ในภาพที่ 9 และไม่เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิการเผาที่ $550^\circ C$ เนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตจะสลายตัวให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า $700^\circ C$

(Granados *et al.*, 2007) สำหรับ $K_2Ca(CO_3)_2$ และ KCO ซึ่งจากภาพเป็นผลึกมีขนาดที่ค่อนข้างเล็ก ซึ่งอาจเกิดขึ้นขณะเผาและอาจมีการสลายตัวอีกเมื่อเผาที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น โดยจากงานวิจัยของ Sirikulbodee and Sudsakorn (2007) ซึ่งทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/CaO ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ จากการเตรียมด้วยวิธีเดียวกัน พบว่ายังคงมีองค์ประกอบของ $K_2Ca(CO_3)_2$ ที่มีขนาดเล็กเช่นเดียวกัน แต่ไม่พบองค์ประกอบของ KCO นอกจากนี้งานวิจัยดังกล่าวยังพบว่าการเผาที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ให้ผลึกของ K_2CO_3 ที่ชัดเจนและตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/CaO ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มดิบได้สูงถึงร้อยละ 96 (Sirikulbodee and Sudsakorn, 2007)

สำหรับงานวิจัยนี้ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/CaO ที่อุณหภูมิ $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ด้วยเครื่อง XRD (ภาพที่ 10) กลับไม่พบผลึกของ K_2O เกิดขึ้นเลย ซึ่งเมื่อตรวจสอบข้อมูลเกี่ยวกับคุณสมบัติของ K_2CO_3 ทำให้ทราบว่าการสลายตัวของคาร์บอเนตให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์นั้นจะเกิดขึ้นหลังจากการหลอมเหลวของ K_2CO_3 ซึ่งอุณหภูมิในการหลอมเหลวนั้นสูงถึง $898\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lide, 2002) ดังนั้นจึงคาดว่าจะยังคงมีผลึกของ K_2CO_3 หลงเหลืออยู่ซึ่งจากผลที่ได้ยังคงไม่พบรูปผลึกของ K_2CO_3 เนื่องจากอุณหภูมิในการเผาอาจไม่สูงพอให้เกิดการจัดรูปผลึกของ K_2CO_3 ที่สมบูรณ์ ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า พื้นที่ผิวของวาล์วของตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/CaO ที่เผาที่อุณหภูมิ $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ยังคงอยู่ในรูปของ K_2CO_3 ซึ่งมีความว่องไวต่อปฏิกิริยากระจายอยู่ทั่วไปบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์และเป็นสารประกอบหลักในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮดรอกไซด์ที่เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ได้ผลดังภาพที่ 11 โดยจากผลที่ได้พบว่ามีมีการกระจายตัวของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ทั่วไปในโครงสร้างของแมกนีเซียมออกไซด์โดยสังเกตได้จากลักษณะของพีคของอะลูมิเนียมที่มีขนาดเล็กและขนาดของพีคของแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น (Xie *et al.*, 2006) แต่ยังคงมีผลึกของออกไซด์แบบผสมของแมกนีเซียมและอะลูมิเนียมเกิดขึ้นเนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูงถึง $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะทำให้เกิดการสลายตัวและจัดเรียงตัวในรูปผลึกของออกไซด์แบบผสมของแมกนีเซียมและอะลูมิเนียม (Mixed Mg-Al oxide phase) ซึ่งจากงานวิจัยของ Xie (2006) กล่าวว่าออกไซด์แบบผสมนี้เป็นผลึกที่ไม่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาโดยจะเกิดขึ้นเมื่อมีการเผาที่อุณหภูมิสูงเกินไปโดยจะทำให้ผลึกของอะลูมิเนียมออกไซด์ที่กระจายอยู่บนชั้นโครงสร้างของแมกนีเซียมออกไซด์เกิดการจัดรูปผลึกใหม่จนเกิดออกไซด์แบบ

ผสมขึ้น และถ้ายิ่งเผาที่อุณหภูมิสูงมากขึ้นจะยังมีผลึกของออกไซด์แบบผสมเกิดมากขึ้นทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงไปด้วย



ภาพที่ 11 การวิเคราะห์สารประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Mg-Al hydrotalcite ด้วยเครื่อง XRD (● = MgAl_2O_4 , ▼ = MgO และ ◇ = Al_2O_3)

2. การวิเคราะห์พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการของ BET

ตารางที่ 7 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (BET Surface Area)	ขนาดรูพรุน (Pore Size)	ปริมาตรรูพรุน (Pore Volume)
CaO	5.02 m ² /g	25.4 nm	4.2 x 10 ⁻² cm ³ /g
K ₂ CO ₃ /CaO	7.30 m ² /g	17.6 nm	9.8 x 10 ⁻⁴ cm ³ /g
Mg-Al hydrotalcite	246 m ² /g	9.71 nm	6.0 x 10 ⁻¹ cm ³ /g

การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ พื้นที่ผิว และขนาดของรูพรุนโดยใช้หลักการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธีการของ N_2 Physisorption ด้วยเครื่อง High speed gas analyzer รุ่น Nova 1200 ของบริษัท Quantachrome ซึ่งค่าพื้นที่ผิวทั้งหมด (Total surface area) จะถูกคำนวณให้โดยอัตโนมัติ เมื่อทราบค่าน้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้แสดงไว้ในตารางที่ 7

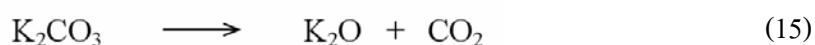
จากผลการทดสอบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นจาก 5.02 เป็น 7.30 m^2/g นอกจากนี้ Mathew *et al.* (2006) ได้เคยศึกษาการเติมโมลิบดีนัมลงบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ (Mo/CaO) ผลที่ได้ปรากฏว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 8 m^2/g เป็น 16 m^2/g เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์มีโครงสร้างที่เป็นผลึกที่ไม่มีรูพรุน แต่ขนาดและปริมาตรรูพรุนที่ตรวจวิเคราะห์ได้เป็นเพียงช่องว่างระหว่างกลุ่มของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งหลังจากการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ทำให้เกิดการปกคลุมของโพแทสเซียมคาร์บอเนตที่บริเวณผิวนอกของแคลเซียมออกไซด์ส่งผลให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นและขนาดของช่องว่างลดลงจากเดิม

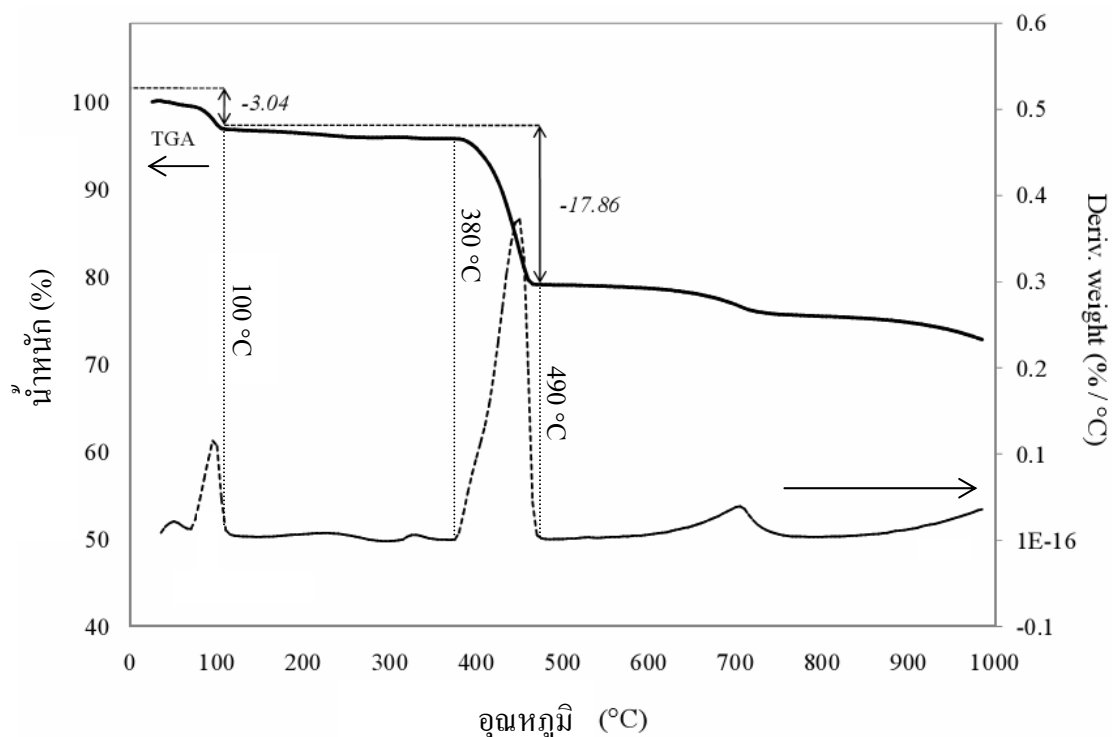
ในส่วนการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีพื้นที่ผิวมากกว่าแคลเซียมออกไซด์ประมาณ 49 เท่าเนื่องจากแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์มีโครงสร้างที่เป็นรูพรุนอยู่ในผลึกจำนวนมาก ขนาดรูพรุนจะอยู่ในช่วงของ Meso pore และนอกจากนี้ด้วยสูตรโมเลกุลของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($Mg_3Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) ซึ่งถือว่าเป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดค่อนข้างใหญ่และมีโครงสร้างโมเลกุลที่ซับซ้อน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีรูพรุนจำนวนมากส่งผลให้พื้นที่ผิวของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์มีมากตามไปด้วย

3. การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา (DTA/TGA)

ในขั้นตอนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องมีกระบวนการเผาด้วยความร้อนสูงเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ ที่ไม่ต้องการ เช่น ตัวประสาน ไอออนบวกและไอออนลบและเปลี่ยนรูปของเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการเลือกอุณหภูมิในการเผานั้นขึ้นกับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นในการเลือกใช้อุณหภูมิในการ

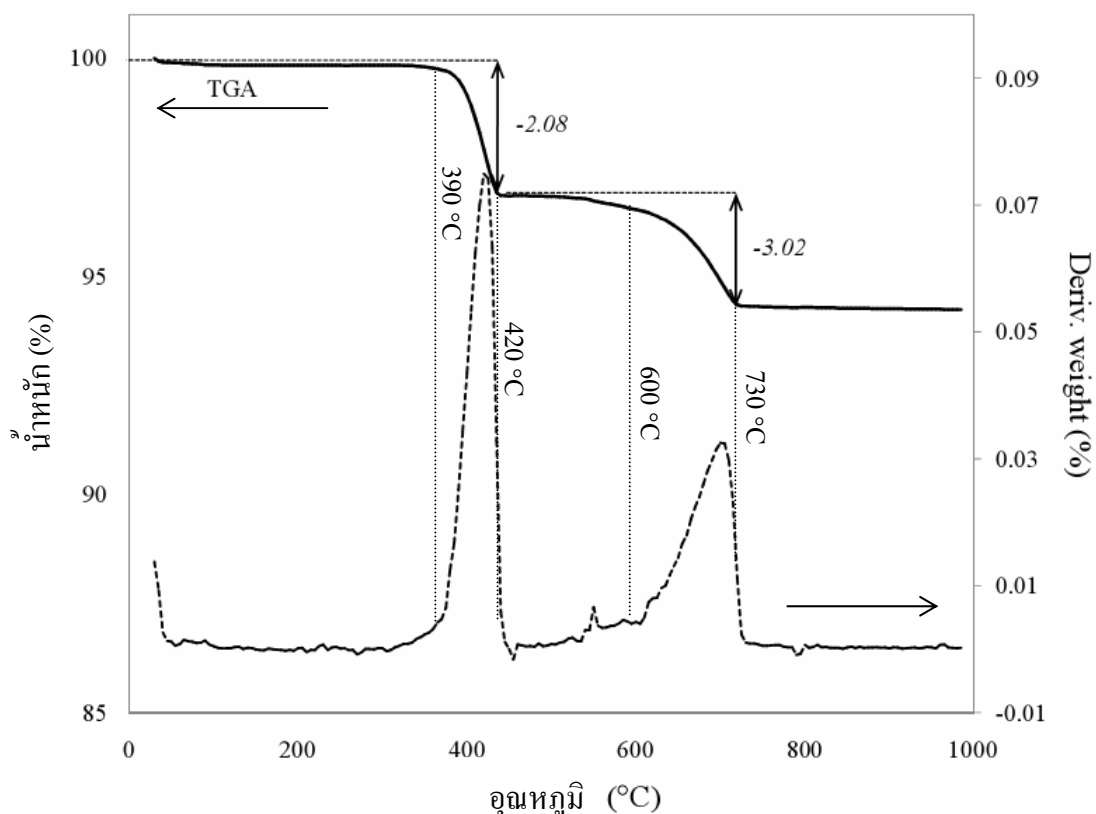
เผาให้เหมาะสม จึงจำเป็นต้องศึกษาถึงอุณหภูมิในการเผาเพื่อทราบถึงช่วงของการสลายตัวเพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเกลือของโลหะให้อยู่ในรูปออกไซด์ของโลหะ ซึ่งจากภาพที่ 12 แสดงถึงผลของการสลายตัวจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ โดยจากการวิเคราะห์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีช่วงของการสลายตัวในช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 100 °C โดยการสลายตัวเพื่อกำจัดความชื้นออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากเมื่อ K_2CO_3 สามารถเกิดพันธะกับโมเลกุลของน้ำให้อยู่ในรูปไฮเดรตได้ $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ หรือ $2K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ (Lide, 2002) ส่วนช่วงอุณหภูมิ 380 ถึง 490 °C เป็นการสลายตัวของ $Ca(OH)_2$ เป็น CaO และ H_2O แต่อย่างไรก็ตามจากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่ายังคงเหลือผลึกของ $Ca(OH)_2$ อยู่หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 550 °C ซึ่งเป็นไปได้ว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำไปเผามีมากกว่าเมื่อเทียบกับการปริมาณสารที่นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DTA/TGA และอาจเกี่ยวกับพื้นผิวการสัมผัสกับอากาศและการไหลผ่านของอากาศที่แตกต่างกัน ทำให้การสลายตัวของ $Ca(OH)_2$ ในขั้นตอนการเผาเกิดขึ้นได้ยากกว่า นอกจากนี้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจะพบว่ายังคงมีการสลายตัวอย่างต่อเนื่องที่ละน้อยจนกระทั่งถึง 1,000 °C โดยจะเห็นชัดเจนที่อุณหภูมิประมาณ 700 °C ซึ่งเป็นช่วงการสลายตัวของ $CaCO_3$ (Granados *et al.*, 2007) หลังจากนั้นจะเริ่มเป็นการสลายตัวของสารประกอบคาร์บอเนตที่เหลืออยู่ในระบบซึ่งจะพบว่าที่อุณหภูมิ 1,000 °C ยังคงมีแนวโน้มการสลายตัวเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องซึ่งเป็นไปได้ว่าเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นจากการสลายตัวของ K_2CO_3 เป็น K_2O ดังสมการที่ 15 และการสลายตัวของ $K_2Ca(CO_3)_2$ ที่เกิดขึ้นจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา





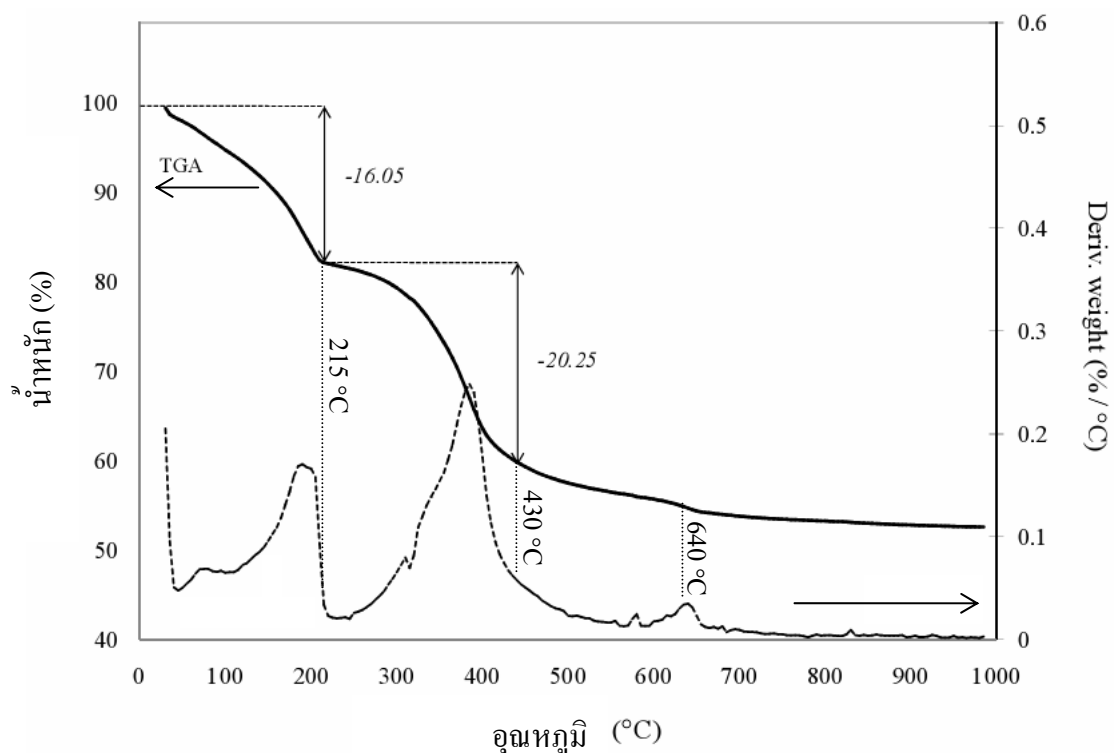
ภาพที่ 12 ผลการวิเคราะห์การสลายตัวเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์

จากภาพที่ 13 เป็นการวิเคราะห์การสลายตัวของ CaO แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 390 ถึง 420 °C แคลเซียมออกไซด์มีการสลายตัวได้ในปริมาณร้อยละ 2.08 ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิเดียวกันกับการสลายตัวของโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์โดยผลการทดลองนี้สามารถอธิบายผลของการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ได้ว่าในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวมีการสลายตัวของไฮดรอกไซด์ไอออนเกิดขึ้น และสำหรับแคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 730 °C ได้เกิดการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกครั้งในปริมาณร้อยละ 3.02 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นองค์ประกอบอื่นๆ ที่เจือปนมากับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะ การสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนต CaCO_3 เป็นแคลเซียมออกไซด์ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับคำอธิบายของ Granados *et al.* (2007) ซึ่งกล่าวว่าการกำจัดหรือเปลี่ยนรูปของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมคาร์บอเนตให้หมดนั้นควรเผาที่อุณหภูมิสูงกว่าหรือเท่ากับ 973 K หรือ 700 °C และยังสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ด้วย โดยที่อุณหภูมิในการเผาที่ 550 °C สามารถกำจัดองค์ประกอบของ Ca(OH)_2 ได้หมด แต่ยังคงมีผลึกของ CaCO_3 เหลืออยู่เนื่องจากอุณหภูมิในการเผายังไม่ถึง 700 °C

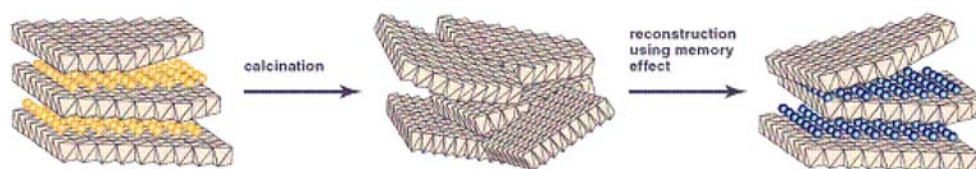


ภาพที่ 13 ผลการวิเคราะห์การสลายตัวเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์หลังจากการทดสอบการสลายตัวด้วยความร้อนซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 14 โดยที่ผลจากการวิเคราะห์พบว่าขั้นตอนของการสลายตัวมี 3 ขั้นตอนได้แก่ที่อุณหภูมิ 215 °C 430 °C และ 640 °C ซึ่งในขั้นตอนแรกเกิดขึ้นจากการสลายตัวของน้ำที่อยู่ในระหว่างชั้นของการจัดเรียงตัวของผลึก (Inter layer) และช่วงที่สองและสามเป็นขั้นตอนการสลายตัวของไฮดรอกไซด์ไอออน (OH) และการสลายตัวของคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ในชั้นของ Brucite-like layer ซึ่งการสลายตัวของไฮดรอกไซด์ไอออนจะสลายตัวก่อนที่อุณหภูมิ 430 °C ต่อจากนั้นจึงเกิดการสลายตัวของคาร์บอเนต (Li, 2005) จนกระทั่งเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างเพื่อจัดรูปผลึกใหม่ดังภาพที่ 15 โดยผลการวิเคราะห์นี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Li (2005) ซึ่งได้รายงานผลการทดสอบการสลายตัวของแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 30 °C ถึง 700 °C ว่ามีช่วงของการสลายตัวจากความร้อนที่อุณหภูมิ 250 °C และ 432 °C



ภาพที่ 14 ผลการวิเคราะห์การสลายตัวเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮโดรเทลไซท์



ภาพที่ 15 การจัดเรียงตัวของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรเทลไซท์จากการเผาที่อุณหภูมิสูง

ที่มา: Li (2005)

อย่างไรก็ตามในภาพที่ 15 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเกิดการจัดเรียงตัวใหม่จากการเผาที่อุณหภูมิสูงแล้ว การเก็บรักษาโดยสัมผัสกับความชื้นในอากาศอาจส่งผลให้เกิดการคืนตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการแทรกซึมของไฮดรอกไซด์ในระหว่างชั้นของผลึกได้ซึ่งถือเป็นผลดีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด

นี้โดยที่การเกิดแลกเปลี่ยนไอออนกับความชื้นในอากาศทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นเบสที่แรงขึ้นเมื่อมีเพียงไอออนของไฮดรอกไซด์เพียงอย่างเดียวโดยปราศจากองค์ประกอบของคาร์บอเนตไอออน (Li, 2005)

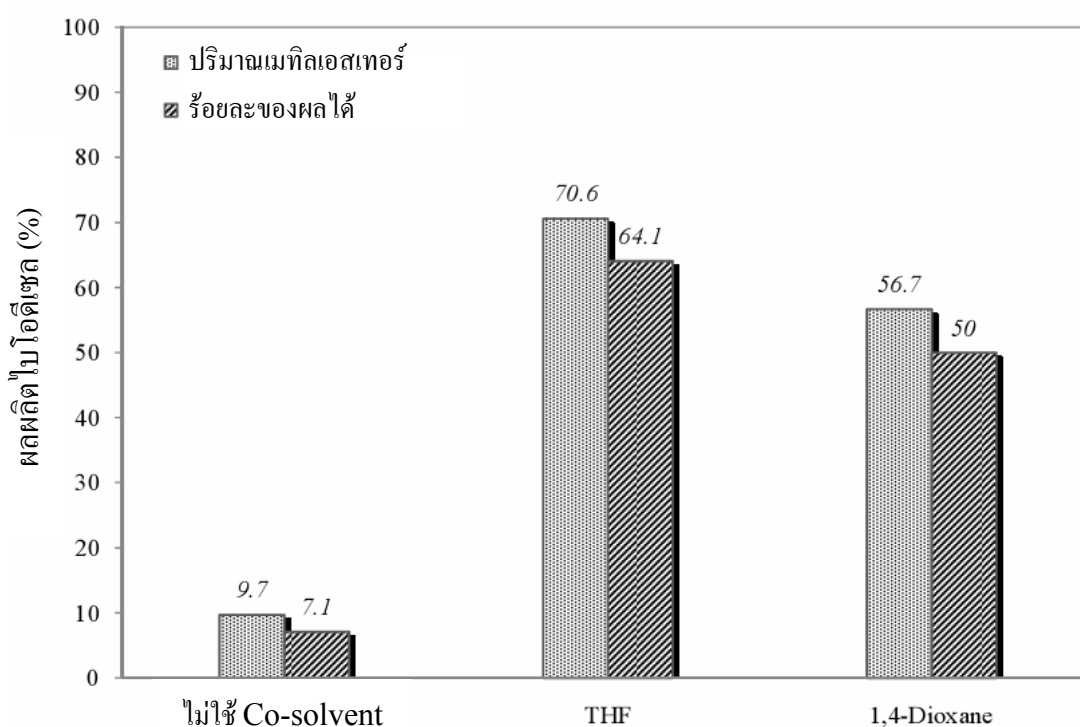
สำหรับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันสนุดำกับเมทานอลซึ่งเป็นที่ยอมรับกันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ควรมีพื้นที่ผิวมากและมีความเป็นเบสสูง โดยที่แคลเซียมออกไซด์ถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเบสสูงแต่ยังคงมีองค์ประกอบของแคลเซียมไฮดรอกไซด์เจือปนอยู่ซึ่งหลังจากการนำไปปรับสภาพแล้วสามารถกำจัดปริมาณแคลเซียมไฮดรอกไซด์ออกไปได้ และคาดว่าจะทำให้แคลเซียมออกไซด์มีประสิทธิภาพดีขึ้นในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล แต่อย่างไรก็ตาม การเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงไปบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ย่อมถูกคาดหวังว่าจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดีขึ้นเนื่องจากการเพิ่มพื้นที่ที่มีความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำให้สามารถสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้ในปริมาณมากและรวดเร็วขึ้นด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรแทลไซต์ถึงแม้จะมีความรุนแรงของเบสน้อยกว่า (Li, 2005) แต่ยังคงมีพื้นที่ผิวที่มากกว่าแคลเซียมออกไซด์ ดังนั้น จึงได้ทำการทดสอบและเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันสนุดำกับเมทานอล และหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับผลิตไบโอดีเซล

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

สำหรับการทดลองได้ทำการศึกษาถึงผลกระทบของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันสนุดำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ 3 ชนิด ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ โพแทสเซียมออกไซด์บนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ และแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรแทลไซต์ ซึ่งปัจจัยที่ถูกนำมาศึกษาเปรียบเทียบประกอบด้วย ชนิดของตัวทำละลายรวม เวลาในการทำปฏิกิริยา สัดส่วนโมลของเมทานอลกับน้ำมัน อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา และปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีการแสดงผลการทดลองในรูปแบบแนวโน้มของปริมาณร้อยละขององค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ (Methyl ester content) และปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้เทียบจากมวลของน้ำมันสนุดำดิบเริ่มต้นที่ใช้ (Biodiesel yield)

1. การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ริฟิเคชันโดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1 อิทธิพลของการใช้ตัวทำละลายร่วม



ภาพที่ 16 อิทธิพลของการเติมตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ในระบบของ แคลเซียมออกไซด์เปรียบเทียบกับในการทำปฏิกิริยาโดยไม่ใช้ตัวทำละลายร่วม ที่สภาวะ การทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20 ต่อ 1 ปริมาณ แคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาที

เนื่องจากสารตั้งต้นในปฏิกิริยาได้แก่น้ำมันสบู่ดำและเมทานอลไม่สามารถละลายเข้า เป็นเนื้อเดียวกันส่งผลให้เกิดเป็นอุปสรรคต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยา ทำให้อัตราการถ่ายเทมวล ซึ่งเป็นขั้นตอนที่กำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยาเกิดขึ้นช้ากว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงของมวลสาร (Xie. *et al.*, 2005) ดังนั้น ในระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาถึงผลของ การเลือกใช้ตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมเพื่อเพิ่มการละลายเข้ากันระหว่างสารตั้งต้น 2 ชนิด โดย เลือกศึกษาการเติม THF และ 1,4-Dioxane เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

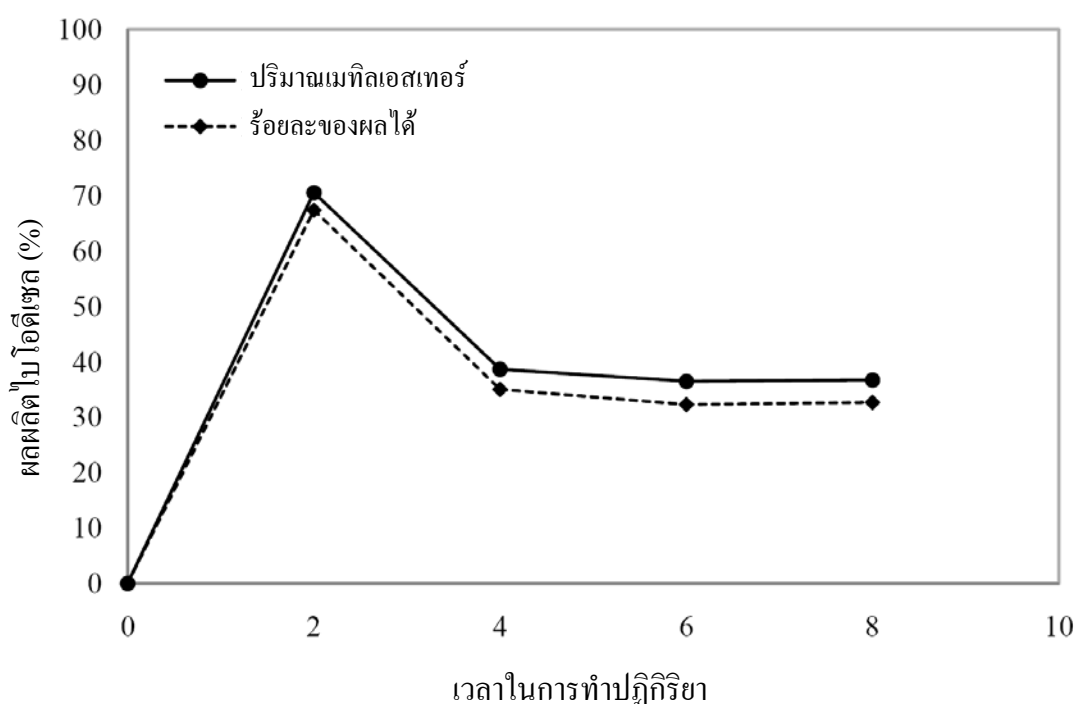
ที่สภาวะการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20 ต่อ 1 ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาที ซึ่งได้ผลการทดลองดังภาพที่ 16

จากภาพแสดงให้เห็นว่าตัวทำละลายร่วมมีผลโดยตรงต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้โดยสังเกตจากการเติม 1,4-Dioxane และ THF ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก ร้อยละ 9.7 เป็นร้อยละ 56.7 และ 70.6 ซึ่ง THF มีประสิทธิภาพมากที่สุดสำหรับการผสมกันระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเนื่องจาก THF ค่า Dielectric constant สูงกว่า สามารถละลายแอลกอฮอล์ได้ดีกว่า 1,4-Dioxane ส่งผลให้เมื่อมีองค์ประกอบของ THF ละลายอยู่ในเมทานอลแล้วจะสามารถลดความมีขี้ของเมทานอลลงได้ดีกว่าและทำให้เมทานอลสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมันได้มากขึ้น (เพียงพิศ และคณะ, มปป.) นอกจากนี้ตามหลักการพิจารณาเลือกใช้ตัวทำละลายร่วมแล้วถือว่า THF มีความเหมาะสมที่สุดเนื่องจากเป็นอีเทอร์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำหรือมีขนาดเล็ก มีจุดเดือดใกล้เคียงกับเมทานอล จึงเป็นประโยชน์ต่อการแยกตัวทำละลายร่วมออกจากผลิตภัณฑ์และยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ อีกทั้งยังเหมาะสมในระบบการผลิตระดับอุตสาหกรรมเพื่อลดระยะเวลาในการผลิตเนื่องจาก THF มีราคาถูก ไม่เป็นพิษ และไม่มีผลต่อปฏิกิริยา (เพียงพิศ และคณะ, ม.ป.ป.)

1.2 อิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

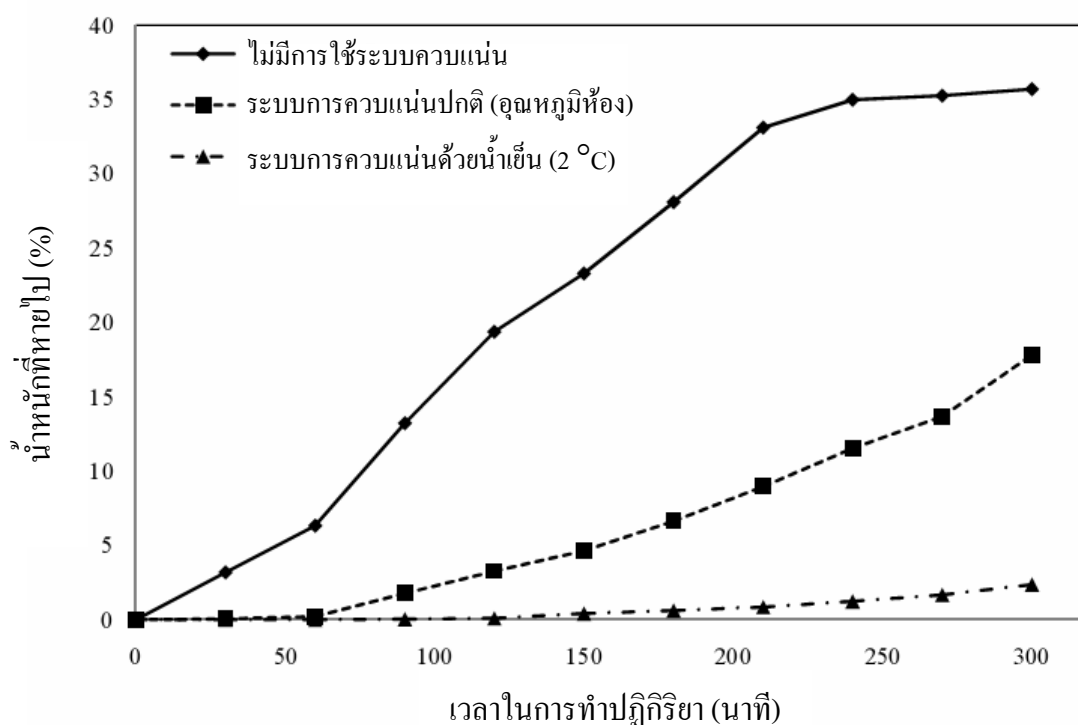
โดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ซึ่งเมื่อปฏิกิริยาได้ดำเนินสู่สภาวะสมดุลแล้วอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับในระบบการผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวีริฟันธุ์อาจต้องใช้เวลาพอสมควรในการเข้าสู่สภาวะสมดุลเพื่อให้เกิดการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นมายังบนพื้นผิวที่มีความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์ ดังนั้น เวลาที่ใช้ในการดำเนินสู่สภาวะสมดุลนั้นจึงเป็นอีกสภาวะหนึ่งที่ต้องศึกษาเพื่อให้แน่ใจว่าปฏิกิริยาได้ดำเนินไปอย่างสมบูรณ์แล้วหรือไม่โดยไม่ได้ทำการทดลองในช่วงเวลา 0 ถึง 8 ชั่วโมง ที่สภาวะการใช้ THF ปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20 ต่อ 1 ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาที ได้ผลการทดลองแสดงในภาพที่ 17 ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าที่เวลา 2 ชั่วโมงสามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้มากที่สุด ปริมาณร้อยละ 70.6 และหลังจากนั้นเมื่อใช้เวลาเพิ่มขึ้นกลับส่งผลให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ลด

ต่ำลงอย่างมากและหลังจากนั้นค่อยๆ ลดลงอย่างช้าๆ จนกระทั่งถึงช่วงเวลา 8 ชั่วโมง มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้เหลือเพียงร้อยละ 32.6 เนื่องจากเมื่อระยะเวลาผ่านไปนานขึ้นทำให้ภายในระบบของน้ำหล่อเย็นมีความร้อนสะสมมากขึ้น ส่งผลให้ระบบการควบแน่นมีประสิทธิภาพต่ำลง ดังนั้นการรักษาปริมาณของเมทานอลให้อยู่ในระบบจึงมีประสิทธิภาพลดลง โดยที่มีเมทานอลจำนวนหนึ่งถูกระเหยออกทางปลายเปิดของเครื่องควบแน่น และเมื่อเมทานอลซึ่งเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาระเหยออกไปในปริมาณหนึ่งแล้ว ส่งผลให้เกิดการรบกวนสภาวะสมดุลของปฏิกิริยา และทำให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ในที่สุดซึ่งปัญหาดังกล่าวนี้อาจมีวิธีแก้ไขได้หลายวิธีเช่น ใช้น้ำหล่อเย็นในเครื่องควบแน่นที่อุณหภูมิต่ำ หรือในกระบวนการผลิตระดับอุตสาหกรรมอาจเลือกใช้วิธีการผลิตโดยการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบ 2 ขั้นตอน (Two stages transesterification) (วัฒนา และคณะ, 2548)



ภาพที่ 17 อิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในระบบของแคลเซียมออกไซด์ที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20 ต่อ 1 ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาที

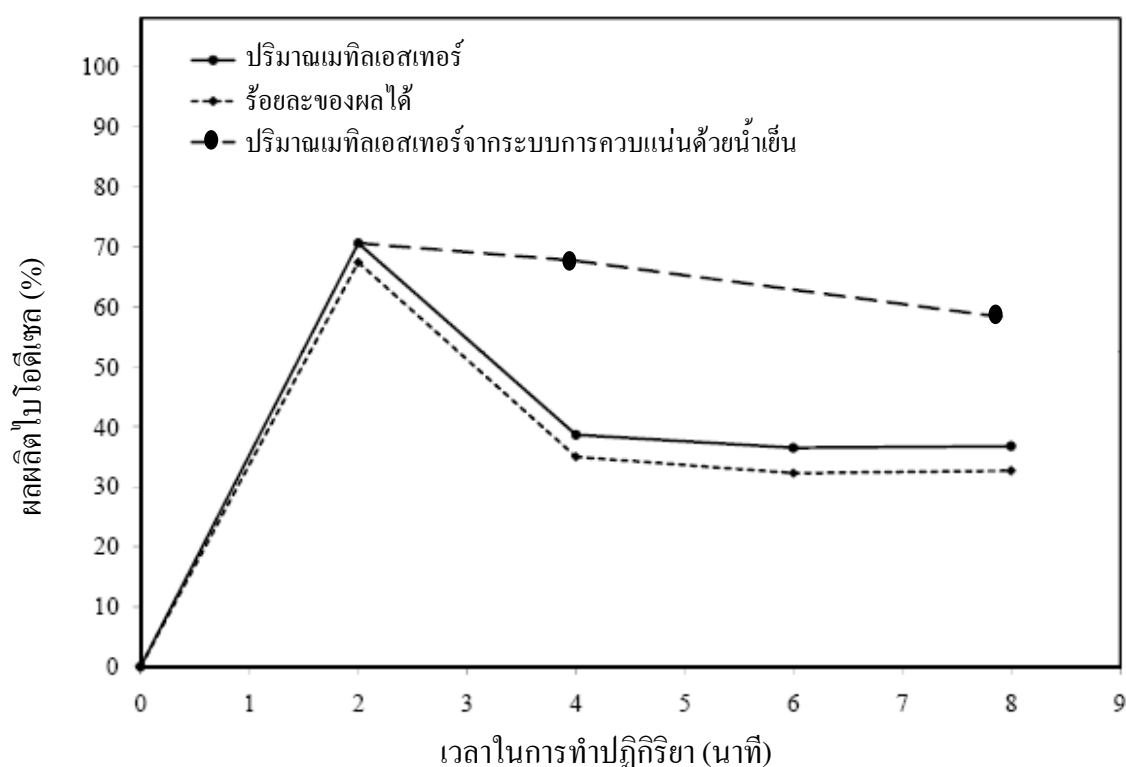
อย่างไรก็ตามเพื่อเป็นการทดสอบและยืนยันผลการทดลองข้างต้นว่าในระหว่างการดำเนินไปของปฏิกิริยานั้นมีการสูญเสียมวลของสารตั้งต้นเกิดขึ้นจริงหรือไม่ จึงได้มีการทดลองโดยการใช้ น้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิต่ำ เปรียบเทียบกับการทดลองโดยปกติที่ใช้ น้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิห้องไหลวนในระบบซึ่งในการทดสอบนี้ทำให้สภาวะเดียวกันกับการทดลองหาเวลาในการเข้าสู่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาโดยเริ่มต้นมีปริมาณของน้ำมันสบู่ดำดิบ 30 กรัม เมทานอล 22 กรัม THF 6 กรัม และ ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 กรัม และวัดหาปริมาณร้อยละของการสูญเสียเมทานอลออกจากระบบโดยความร้อนในช่วงเวลาต่างๆ ทุกๆ 30 นาที เริ่มจาก 0 ถึง 300 นาที ได้ผลดังภาพที่ 18



ภาพที่ 18 ผลการศึกษาร้อยละของการสูญเสียเมทานอลจากระบบเนื่องจากความร้อนที่เวลา 0 ถึง 300 นาที โดยใช้น้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิต่างกัน

จากภาพที่ 18 แสดงให้เห็นชัดเจนว่าระบบการควบแน่นยังคงมีประสิทธิภาพดีในช่วงเวลาการผลิต 0 ถึง 300 นาที หากใช้น้ำหล่อเย็นแบบไหลวนที่อุณหภูมิ 2 °C แต่หากใช้น้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิห้องแล้ว ประสิทธิภาพในการควบแน่นเมทานอลจะลดลงอยู่ในช่วงเวลาเพียง 0 ถึง 150 นาทีหรือต่ำกว่านั้นและหลังจากเวลาผ่านไป 300 นาทีพบว่าในระบบที่ใช้ น้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิห้องมีการสูญเสียมวลออกจากระบบในปริมาณสูงถึงร้อยละ 18 โดยน้ำหนัก ซึ่งเมื่อเทียบ

เป็นเชิงปริมาณแล้ว คิดเป็น 10.8 กรัมของเมทานอลที่ระเหยไปจากปริมาณเริ่มต้น 22 กรัม แสดงให้เห็นว่าการรักษาปริมาณของเมทานอลให้คงที่อยู่ในระบบโดยการใช้ น้ำหล่อเย็น มีผลกระทบโดยตรงต่อสถานะสมดุลของปฏิกิริยา ซึ่งหากจำเป็นต้องมีการใช้น้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิต่ำเพื่อเพิ่มผลผลิตโดยการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยานั้นอาจต้องมีการคำนึงถึงความคุ้มค่าจากการใช้ต้นทุนที่เพิ่มขึ้นและเวลาที่สูญเสียไปด้วย



ภาพที่ 19 อิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในระบบของแคลเซียมออกไซด์เมื่อใช้น้ำหล่อเย็น อุณหภูมิ 2 °C ที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20 ต่อ 1 ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาที

หลังจากทำการแก้ไขการทดลองโดยใช้ระบบการควบแน่นแอลกอฮอล์ด้วยน้ำเย็นเพื่อลดการสูญเสียเมทานอลออกจากระบบในการทดลองที่เวลา 4 และ 8 ชั่วโมง ซึ่งผลการเปรียบเทียบแสดงในภาพที่ 19 บ่งบอกได้ชัดเจนว่าการระเหยออกของเมทานอลมีผลโดยตรงทำให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ลดลงจากที่ควรได้ โดยที่เวลาการทดลอง 2 ชั่วโมงสามารถสังเคราะห์

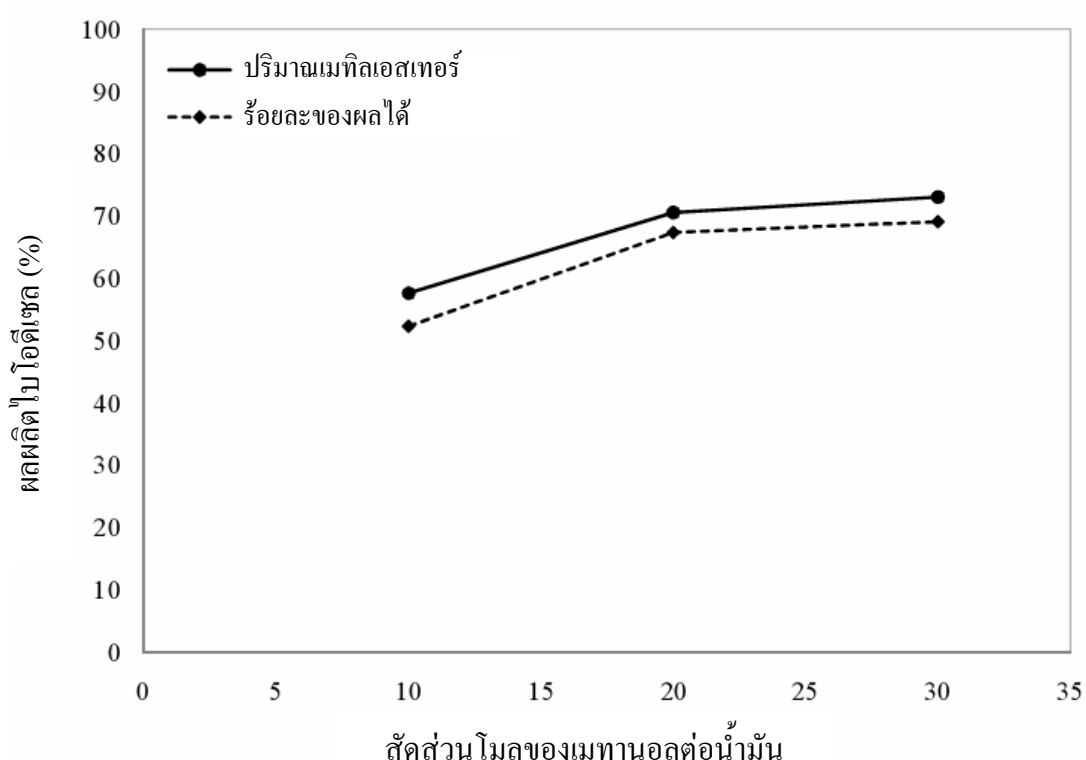
ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ได้สูงสุดร้อยละ 70.6 และหลังจากนั้นแนวโน้มของปริมาณเมทิลเอสเทอร์เริ่มลดลงอย่างช้าๆจนกระทั่งเวลา 8 ชั่วโมงสามารถสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้เพียงร้อยละ 58.0 ซึ่งผลการทดลองมีความสอดคล้องกับการทดลองระบบควบแน่นของการใช้น้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิ 2 °C เนื่องจากหากใช้เวลาการทดลองนานถึง 8 ชั่วโมงอาจส่งผลให้ระบบการควบแน่นมีประสิทธิภาพลดลง แต่จากภาพยังคงมีการลดลงของปริมาณเมทิลเอสเทอร์ลงเล็กน้อยซึ่งอาจเกิดขึ้นจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเวลาผ่านไป ทำให้อัตราการเร่งปฏิกิริยาไปข้างหน้าเกิดขึ้นช้าลงและช้ากว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาผันกลับประกอบกับยังคงมีปริมาณการระเหยของเมทานอลอีกเล็กน้อยทำให้ระบบมีการปรับสภาวะสมดุลใหม่และได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ลดลงจากเดิม แต่อย่างไรก็ตามการทำปฏิกิริยาที่นานเกินไปทำให้เกิดการสิ้นเปลืองพลังงานในกระบวนการผลิตจึงถือเป็นการไม่เหมาะสมหากต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่นานเกินไป

สำหรับการทดลองเพื่อศึกษาปัจจัยอื่นๆ จะใช้เวลาที่ 2 ชั่วโมงโดยยังคงใช้ระบบการควบแน่นแบบปกติในการทดลองทุกการทดลองที่ใช้เวลาดำกว่า 3 ชั่วโมงเนื่องจากเมทานอลที่หายไปจากระบบที่อยู่ในปริมาณที่สามารถยอมรับได้เมื่อใช้ระบบการควบแน่นแบบปกติ ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้พบว่าใกล้เคียงกับการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันสุญุดำกับเมทานอลโดยใช้แคลเซียมออกไซด์ที่มีการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ของ Huaping *et al.* (2006) ซึ่งใช้เวลา 2.5 ชั่วโมง และสามารถผลิตไบโอดีเซลได้สูงสุด ร้อยละ 93

1.3 อิทธิพลของสัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันสุญุดำ

จากอัตราส่วนโดยโมลของของสารตั้งต้นในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์แสดงให้เห็นว่า 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ ต้องการใช้เอทานอลอย่างน้อย 3 โมลเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้อย่างสมบูรณ์ แต่เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยาผันกลับมาเป็นสารตั้งต้นได้ ดังนั้นหากมีการรบกวนสมดุลนี้ด้วยการเพิ่มแอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากเกินไปจะสามารถผลักดันให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าเพื่อเกิดเป็นไบโอดีเซลได้มากขึ้น (Xuejun *et al.*, 2007) ซึ่งในการทดลองได้ทำการศึกษาถึงสัดส่วนโมลของเมทานอลกับน้ำมันสุญุดำดิบที่ใช้ ต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ในช่วง 10:1, 20:1 และ 30:1 ที่สภาวะการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้ THF ในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีซึ่งได้ผลการทดลองแสดงในภาพที่ 20 ซึ่งจากภาพแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณสัดส่วน โมลเมทานอลกับ

น้ำมันจาก 10 ต่อ 1 ถึง 20 ต่อ 1 แล้ว ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีแนวโน้มสูงขึ้น และหลังจากนั้น เมื่อเพิ่มปริมาณของเมทานอลมากขึ้นอีก ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้เริ่มจะไม่ขึ้นกับ สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันอีก เนื่องจากที่สภาวะสัดส่วนโมล 20 ต่อ 1 นี้ ปฏิกิริยาได้ ดำเนินเข้าสู่ภาวะสมดุลแล้ว การเพิ่มปริมาณเมทานอลจึงเกือบจะไม่มีผลต่อปฏิกิริยาอีก ดังนั้น สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20 ต่อ 1 จึงเป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดและสามารถให้ ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 70.6

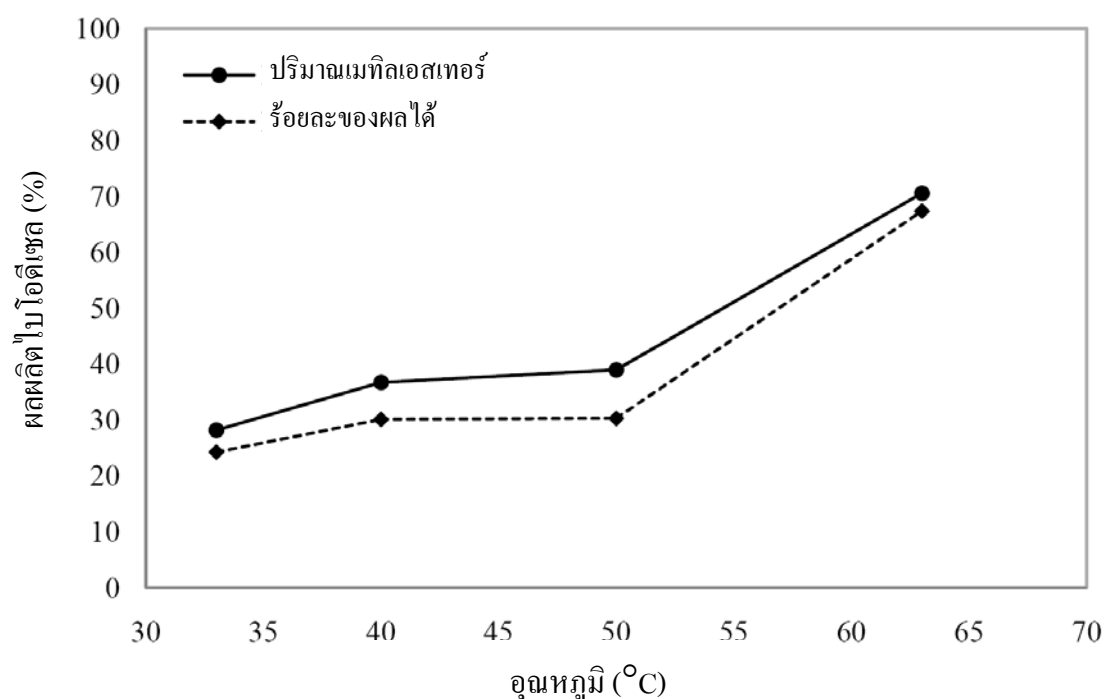


ภาพที่ 20 อิทธิพลของสัดส่วน โมลของเมทานอลกับน้ำมันสนดำในระบบของแคลเซียมออกไซด์ ที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ปริมาณ แคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อย่างไรก็ตามได้มีงานวิจัยของ Liu *et al.* (2007) ได้กล่าวว่า หากมีการเพิ่มปริมาณการใช้เมทานอลที่มากเกินไปอาจส่งผลให้ทำให้เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้มีปริมาณลดลงเนื่องจากการ แยกตัวของเมทานอลกับผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น ได้ยากทำให้เมทานอลและกลีเซอรินอาจเจือปนอยู่ใน

เมทิลเอสเทอร์ซึ่งส่งผลให้คุณภาพและปริมาณของผลิตภัณฑ์ตกต่ำลงได้ อีกทั้งการเพิ่มปริมาณเมทานอลมากเกินไปทำให้องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบเจือจางลงซึ่งถือเป็นอีกสาเหตุหนึ่งของการลดลงของปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้

1.4 อิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา



ภาพที่ 21 อิทธิพลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาในระบบของแคลเซียมออกไซด์ที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20 ต่อ 1 ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

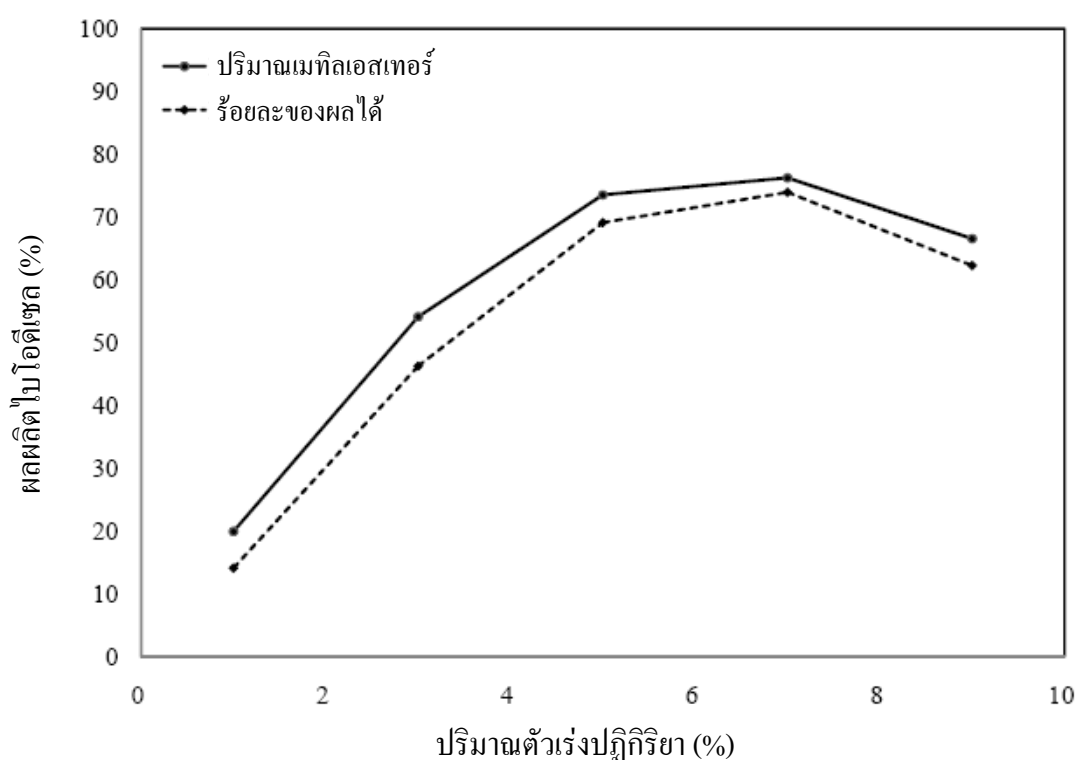
อุณหภูมิของระบบในการเกิดปฏิกิริยามีผลโดยตรงกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Xuejun et al., 2007) ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาแนวโน้มของการเพิ่มปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อหาสภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมโดยทำการทดลองที่ช่วงอุณหภูมิห้อง ถึง 63 °C ซึ่งใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20 ต่อ 1 ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมงซึ่งได้ผลการทดลองดังภาพที่ 21

จากภาพที่ 21 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณเมทิลเอสเทอร์โดยที่ในช่วงอุณหภูมิห้องจนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 50 °C แนวน้ำมันของการเพิ่มของเมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นอย่างช้าๆ และหลังจากเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นไปอีกจนกระทั่งถึง 63 °C พบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่า ที่อุณหภูมิต่ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ามาก ทำให้ปฏิกิริยายังดำเนินไปไม่ถึงสภาวะสมดุลของระบบได้ภายในเวลา 2 ชั่วโมงจึงได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในปริมาณที่ต่ำ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้นเนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วขึ้นจากการเพิ่มอุณหภูมิ และมียังคงมีแนวน้ำมันสูงขึ้นได้อีกหากเพิ่มอุณหภูมิให้สูงกว่า 63 °C แต่อย่างไรก็ตามด้วยข้อจำกัดของเครื่องมือทำให้ไม่สามารถทำการทดลองที่อุณหภูมิสูงเกินกว่าจุดเดือดของเมทานอลได้จึงได้มีการทำนายแนวน้ำมันของผลกระทบบของอุณหภูมิต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ได้จากการอ้างอิงผลการทดลองจากงานวิจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องได้โดยที่ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาคูความร้อนเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า (Issariyakul, 2006) ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิภายในระบบให้สูงขึ้นทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นและได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิสูงเกินไปจะทำให้เกิดการเดือดอย่างรุนแรงของเมทานอลและ THF ส่งผลให้มีฟองจากการเดือดจำนวนมากและทำให้ภายในระบบมีการถ่ายโอนมวลที่ซับซ้อนขึ้นซึ่งถือว่าไม่เป็นผลดีต่อปฏิกิริยานั้นแสดงว่าหากมีการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงเกินไปถึงแม้ว่าจะเป็นการช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นแต่จากการเดือดอย่างรุนแรงส่งผลให้อัตราการถ่ายโอนมวลเกิดช้าลงมีผลให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ลดลงจากเดิม

1.5 อิทธิพลของปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับการทำปฏิกิริยาอะลกอฮอล์ลิซิสนั้นเป็นที่ทราบโดยทั่วกันว่าการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากพอจะช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นจากการลดลงของค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตามในระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีพ่นชั้นนั้น ของแข็งในปฏิกิริยาอาจก่อให้เกิดอุปสรรคในด้านการกระจายตัวอย่างทั่วถึง ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ยาก (Kim *et al.*, 2004) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการศึกษาถึงปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลผลิตเป็นเมทิลเอสเทอร์ในปริมาณสูงและไม่ใช้พลังงานเพื่อช่วยในการกวนผสมที่มากเกินไปโดยทำการทดลองที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายรวมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมงได้ผลการทดลองดังภาพที่ 22 ซึ่งผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์มี

แนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงขึ้นและรวดเร็วขึ้น (Liu *et al.*, 2007) และหลังจากที่เพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นไปเรื่อยๆ จนกระทั่งถึงร้อยละ 7 โดยน้ำหนักพบว่าสามารถให้เมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้สูงสุดร้อยละ 73.93 โดยหลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 9 พบว่าเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้เริ่มลดลงเนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปส่งผลให้ระบบมีการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีเท่าที่ควรส่งผลให้การกวนผสมเข้ากันเกิดขึ้นได้ยากและทำให้อัตราการถ่ายเทมวลลดลง



ภาพที่ 22 อิทธิพลของปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายรวมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อย่างไรก็ตามผลการทดลองในภาพที่ 22 สามารถบอกได้ว่าแนวโน้มของการเพิ่มขึ้นของเมทิลเอสเทอร์มีไม่มากนักหากมีการเพิ่มการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปอีกจากร้อยละ 5 เป็นร้อยละ

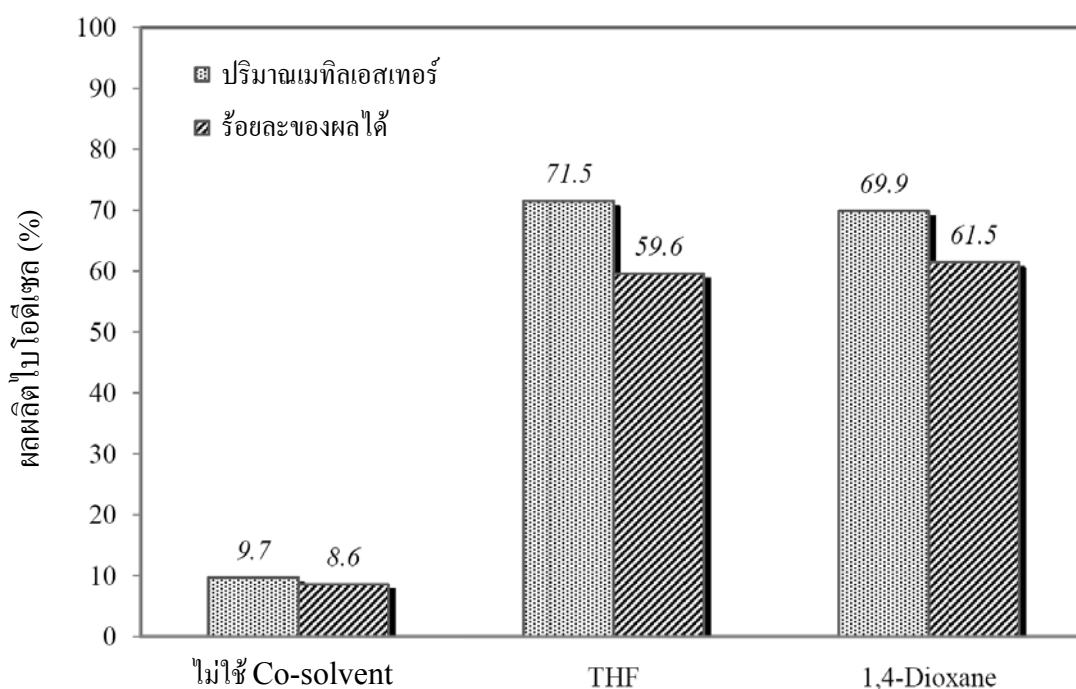
ละ 7 โดยน้ำหนัก ดังนั้นเพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตไบโอดีเซลให้ได้ปริมาณมากขึ้นกว่าร้อยละ 90 จึงได้ทำการทดลองเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของแคลเซียมออกไซด์ลงบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจากเดิมที่เป็นชนิดสารประกอบอัลคาไลน์เอิร์ท เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับของสารประกอบอัลคาไลน์เอิร์ท โดยเลือกใช้สารประกอบของโพแทสเซียมตรึงบนพื้นผิวของตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์สำหรับใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำกับเมทานอล และทำการศึกษาอย่างละเอียดถึงปัจจัยที่เกี่ยวข้องได้แก่ ชนิดของตัวทำละลายรวม เวลาในการเกิดปฏิกิริยา สัดส่วนโมลของเมทานอลกับน้ำมันสบู่ดำ ปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และความเร็วรอบในการกวนผสม รวมถึงการการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการใช้งานด้วย

2. การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้โพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1 อิทธิพลของการใช้ตัวทำละลายรวม

ผลการทดลองสำหรับเลือกใช้ตัวทำละลายรวม 2 ชนิดซึ่งประกอบด้วย THF และ 1,4-Dioxane ในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนักเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยาโดยไม่ใช้ตัวทำละลายรวมในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 63°C สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 10 ต่อ 1 ปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักโดยมีการกวนผสมอย่างต่อเนื่องด้วยความเร็ว 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมงได้ผลดังแสดงในภาพที่ 23

จากผลการทดลองในภาพที่ 23 แสดงให้เห็นว่าผลการทดลองที่ได้มีแนวโน้มเดียวกันกับการใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยที่ THF มีประสิทธิภาพในการช่วยให้การผสมกันระหว่างเมทานอลกับน้ำมันดีที่สุดซึ่งสามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้มากที่สุดถึงร้อยละ 71.5 เนื่องจาก THF ที่ละลายเข้ากันได้ดีกับเมทานอลส่งผลให้ความมีขั้วของเมทานอลลดลงจนละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมันสบู่ดำได้ ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นและได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์มากขึ้น ส่วนการละลายของ 1,4-Dioxane ซึ่งมีค่า Dielectric constant ที่ต่ำกว่า THF ทำให้ละลายเข้ากับเมทานอลได้ยากกว่า ประสิทธิภาพในการช่วยให้เกิดการละลายจึงลดลงตามไปด้วย ส่งผลให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้น้อยกว่าการใช้ THF เป็นตัวทำละลายรวม (เพ็ญพิศ และคณะ, ม.ป.ป.)

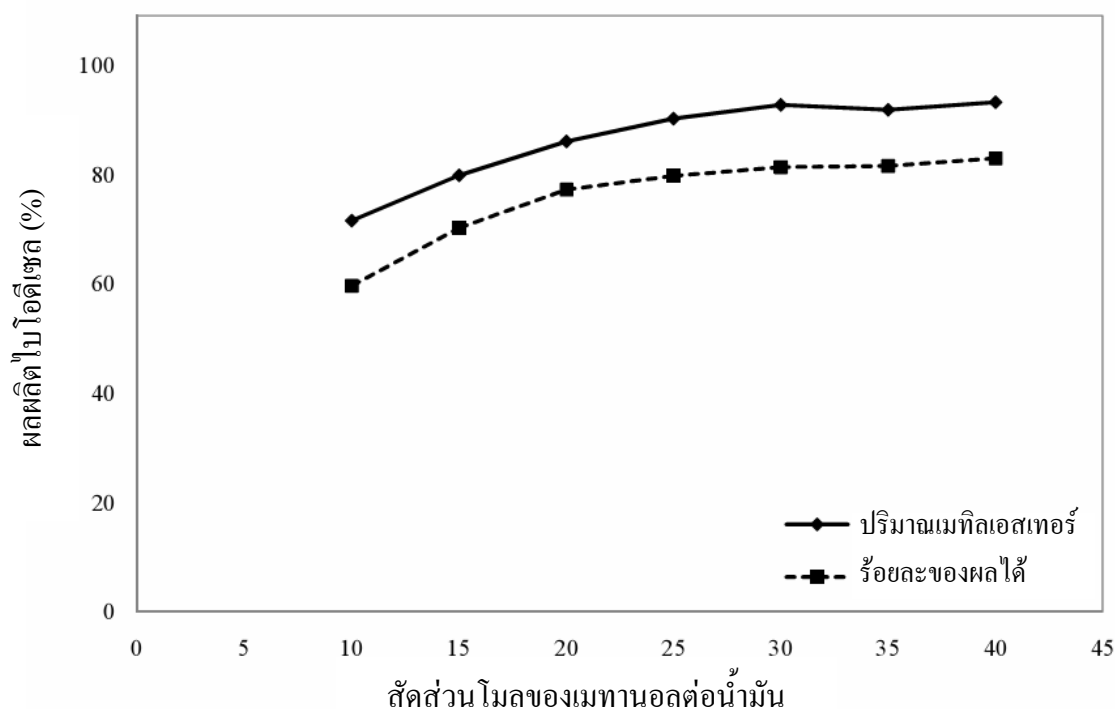


ภาพที่ 23 อิทธิพลของการเติมตัวทำละลายร่วมปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนักในระบบของ โพลีเอสเตอร์คาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ เปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ ตัวทำละลายร่วม ที่สภาวะการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง สัดส่วนโมลของเมทานอล ต่อน้ำมัน 10 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาที

อย่างไรก็ตามเมื่อนำผลการทดลองที่ได้นี้มาเปรียบเทียบกับผลของการทำปฏิกิริยาโดยใช้แคลเซียมออกไซด์พบว่าการใช้ตัวทำละลายร่วมจากทั้งสองกระบวนการให้ผลเป็นแนวโน้มเดียวกัน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าในระบบการทดลองชุดนี้ประสิทธิภาพการทำงานของตัวทำละลายร่วมไม่ขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ แต่ขึ้นกับประสิทธิภาพของการช่วยในการละลายให้เข้ากันระหว่างน้ำมันและเมทานอลมากกว่า นอกจากนี้ในผลการทดลองยังบ่งบอกได้อีกว่าการเติมโพลีเอสเตอร์คาร์บอเนตลงบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้นโดยสังเกตได้จากเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้มีปริมาณใกล้เคียงกันที่แต่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณเมทานอลต่ำกว่าการเร่งปฏิกิริยาโดยแคลเซียมออกไซด์

2.2 อิทธิพลของสัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำ

จากสถานะสมดุลของปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งของการจำกัดในการดำเนินไปของปฏิกิริยาเช่นเดียวกับการทดลองข้างต้นทำให้มีการศึกษาถึงการเพิ่มปริมาณการใช้เมทานอลที่มากเกินไปเพื่อผลักดันให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าและเข้าสู่สถานะสมดุลใหม่จนกระทั่งได้เมทิลเอสเทอร์ในปริมาณที่สูงขึ้นในสถานะที่เหมาะสมโดยทำการศึกษาสัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันในช่วง 10 ต่อ 1 ถึง 40 ต่อ 1 ที่สถานะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายรวมปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 24



ภาพที่ 24 อิทธิพลของสัดส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมันสบู่ดำดิบในระบบของโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ ที่สถานะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายรวมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากภาพแสดงให้เห็นว่าในช่วงแรกของการเพิ่มสัดส่วนโมลของเมทานอลจาก 10 ต่อ 1 จนกระทั่งถึง 30 ต่อ 1 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นสูงสุดถึงร้อยละ 92.7 และหลังจากนั้นหากมีการเติมเมทานอลเพิ่มขึ้นปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้เริ่มคงที่หรือมีแนวโน้มที่ลดลงเล็กน้อยเนื่องจากว่าในช่วงแรกนั้นการเพิ่มปริมาณเมทานอลสามารถผลักดันสมดุลของปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าและเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินสู่สภาวะสมดุลที่สภาวะของปัจจัยอื่นๆ ที่คงที่แล้วการเพิ่มเมทานอลจะไม่มีผลต่อปฏิกิริยาอีก แต่กลับทำให้เกิดปัญหาการแยกตัวของผลิตภัณฑ์กับเมทานอลที่หลงเหลืออยู่เป็นไปได้อย่างส่งผลให้ในผลิตภัณฑ์มีการเจือปนของแอลกอฮอล์และกลีเซอรินอยู่ด้วยซึ่งมีผลโดยตรงต่อการลดลงของปริมาณและคุณภาพของเมทิลเอสเทอร์ (Liu *et al.*, 2007)

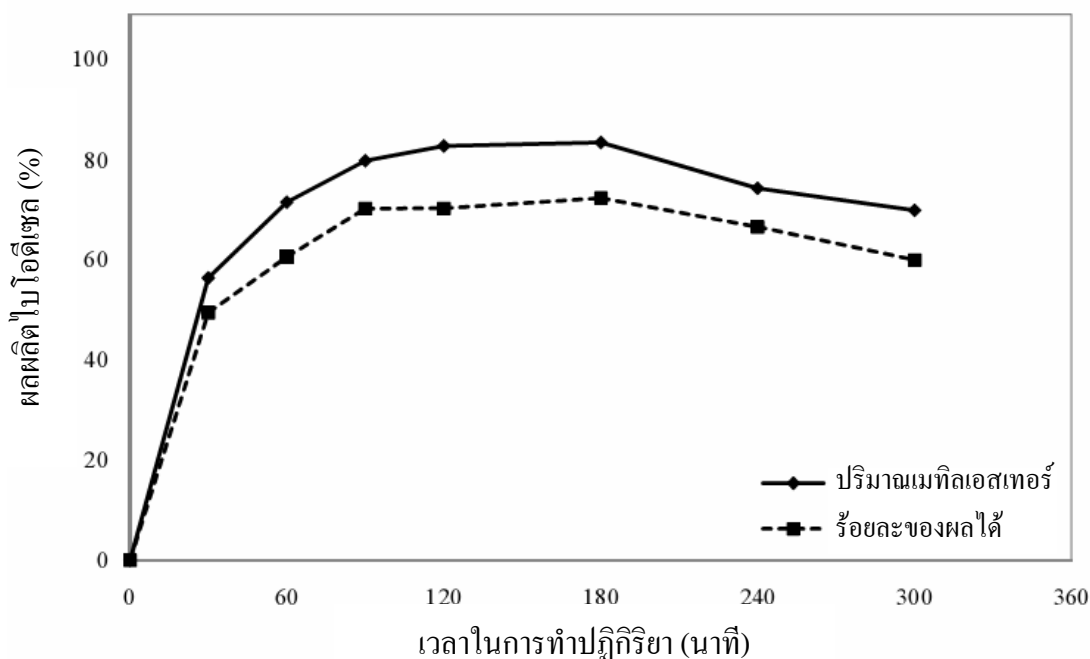
ถึงแม้ว่าในผลการทดสอบการใช้ปริมาณเมทานอลทำให้ทราบว่าที่สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 30 ต่อ 1 สามารถเพิ่มปริมาณผลผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้สูงถึงร้อยละ 92.7 ซึ่งเมื่อคำนึงต้นทุนการผลิตแล้วถือว่าปริมาณการใช้แอลกอฮอล์สูงเกินไป ดังนั้นในการทดลองเพื่อศึกษาปัจจัยด้านอื่นๆ เพื่อเพิ่มผลผลิต จะทำการเลือกใช้สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเพียง 15 ต่อ 1 ซึ่งได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 79.8

2.3 อิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

การศึกษาถึงเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อเพิ่มปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ให้มากขึ้นโดยทำการทดลองในช่วงเวลา 0 ถึง 5 ชั่วโมง ที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงในภาพที่ 25

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นในช่วง 0 ถึง 120 นาที สามารถเพิ่มปริมาณเมทิลเอสเทอร์ได้สูงสุดถึงร้อยละ 82.7 และเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นพบว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์เริ่มมีแนวโน้มคงที่จนกระทั่งเวลาผ่านไป 180 นาที ปริมาณเมทิลเอสเทอร์เริ่มลดลงตามเวลาที่ใช้ซึ่งผลการทดลองนี้ให้แนวโน้มที่คล้ายกับผลการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ข้างต้นด้วยสาเหตุจากการสูญเสียมวลของเมทานอลจากระบบเนื่องจากความ

ร้อนทำให้ภายในระบบมีปริมาณเมทานอลน้อยลงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับเพื่อชดเชยปริมาณเมทานอลที่ระเหยออกไปสู่สิ่งแวดล้อม

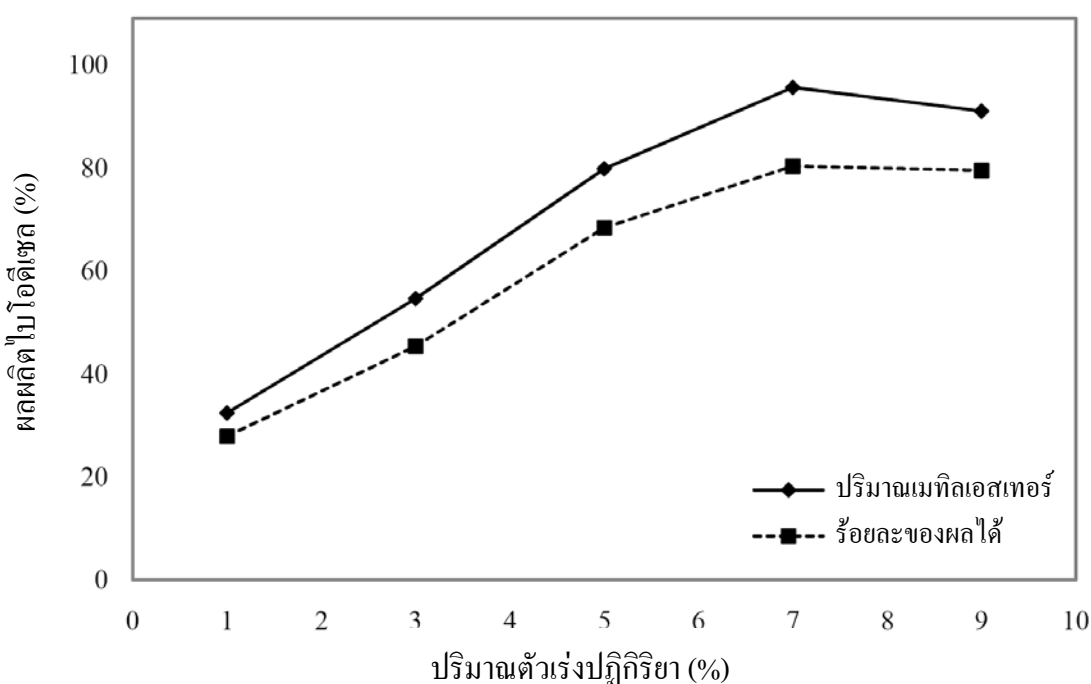


ภาพที่ 25 อิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในระบบของโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ ที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาที

2.4 อิทธิพลของปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การหาปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับผลิตไบโอดีเซลถูกเริ่มต้นศึกษาในช่วงของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณร้อยละ 1 ถึง 9 โดยน้ำหนักซึ่งได้ทำการทดลองที่สภาวะการทำปฏิกิริยาที่ใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 26 โดยจากภาพแสดงให้เห็นว่าปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงร้อยละ 1 ถึง 7 มีผลโดยตรงต่อการเพิ่มเมทิลเอสเตอร์ที่ผลิตได้โดยสามารถให้ผลผลิตสูงถึงร้อยละ 95.6 และหลังจากนั้นเมื่อเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปอีกเป็นร้อยละ 9 โดย

น้ำหนัก ส่งผลให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์กลับลดลงซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่สม่ำเสมอและทำให้การผสมกันเพื่อเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิดเกิดขึ้นได้ไม่ดี ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จึงลดลงในที่สุด (Kim *et al.*, 2004) ดังนั้นหากต้องการให้เกิดการผสมเข้ากันที่ดีขึ้นอาจแก้ปัญหาดังกล่าวด้วยวิธีการเพิ่มความเร็วในการกวนให้เร็วขึ้นเพื่อทำให้เกิดการกระจายตัวของสารตั้งต้นที่ดีในสภาวะที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมาก

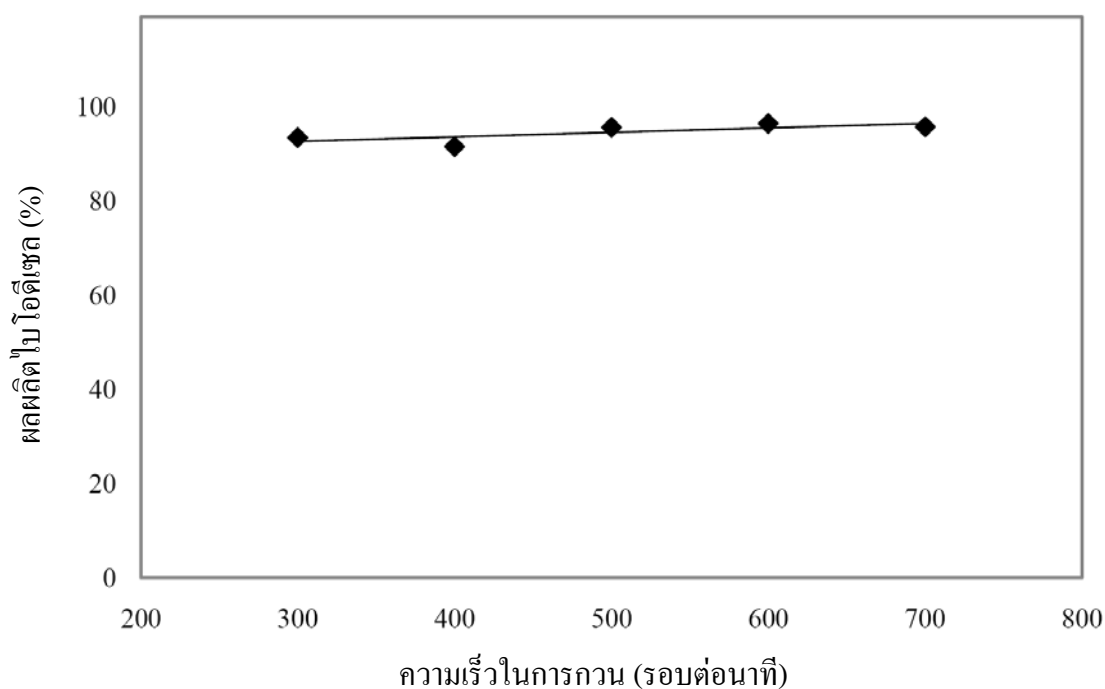


ภาพที่ 26 อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในระบบของโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ ที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.5 อิทธิพลของอัตราเร็วในการกวนผสม

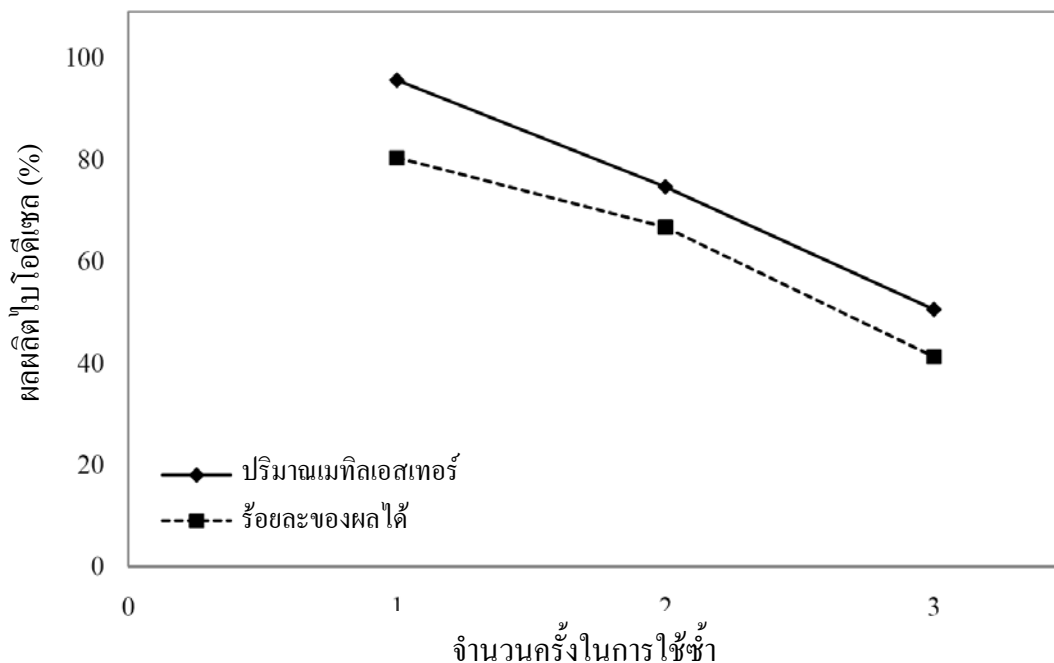
สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน สารตั้งต้นสองชนิดที่ใช้มีคุณสมบัติการละลายที่ต่างประกอบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นของแข็งทำให้เมื่อตั้งทิ้งไว้จะเกิดการแยกตัวทางกายภาพอย่างชัดเจนซึ่งหากไม่มีการทำให้เกิดการผสมกันด้วยการกวนอย่างดีเพียงพอ ปฏิกิริยาก็ไม่สามารถดำเนินไปและเกิดผลิตภัณฑ์ได้ ดังนั้น ความเร็วรอบในการกวนยังคง

เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่เป็นไปได้สำหรับเพิ่มผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาโคใน การทดลอง ได้ทำการศึกษาความเร็วรอบในการกวนในช่วง 300 ถึง 700 รอบต่อนาที ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 27 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในช่วงของการกวนที่ 300 ถึง 700 รอบต่อนาที เกือบจะไม่มีผลต่อปริมาณ เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Kim *et al.* (2004) ที่ศึกษาผล ของความเร็วรอบในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิด เบสของ Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 และสามารถผลิตไบโอดีเซลได้สูงสุดถึงร้อยละ 94 ดังนั้นในการทำที่ สภาวะการทดลองนี้สามารถเลือกใช้ความเร็วรอบได้ในช่วงดังกล่าวตามความเหมาะสมซึ่งอาจ ขึ้นกับปริมาณและขนาดของการทดลองด้วย โดยที่หากทำการทดลองในปริมาณมากและเครื่อง ปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ อาจจำเป็นต้องใช้ความเร็วรอบในการกวนที่สูงขึ้นเพื่อเพิ่มการกระจายตัวของ สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกิดการผสมเข้ากันได้เป็นอย่างดี



ภาพที่ 27 อิทธิพลของความเร็วรอบในการกวนในระบบของโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับ แคลเซียมออกไซด์ ที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดย น้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อ น้ำมัน 15 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 63 °C เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

2.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ



ภาพที่ 28 อิทธิพลการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ ที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 63 °C และมีการกวนอย่างต่อเนื่องด้วยความเร็ว 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ข้อดีที่เด่นชัดของตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธุ์คือการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วกลับมาใช้ซ้ำอีกได้ง่ายโดยการกรองหรือทิ้งไว้ให้ตกตะกอน และนำไปผ่านกระบวนการบางขั้นตอนสำหรับกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่ติดมาจากการใช้งานในปฏิกิริยา ดังนั้นในการทดลองนี้จึงศึกษาถึงประสิทธิภาพของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ โดยหลังจากการใช้งานแต่ละครั้งตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกรองแยกออกจากระบบ และนำไปล้างด้วยไซโคลเฮกเซน หลังจากนั้นกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกและนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาใช้ซ้ำที่สภาวะการทำปฏิกิริยาเดิมคือ ใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 63 °C และมีการกวนอย่างต่อเนื่องด้วยความเร็ว 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมงซึ่ง

เป็นสถานะที่ให้ปริมาณไบโอดีเซลสูงที่สุดจากการศึกษาข้างต้น และผลการทดสอบประสิทธิภาพการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ถูกแสดงในภาพที่ 28

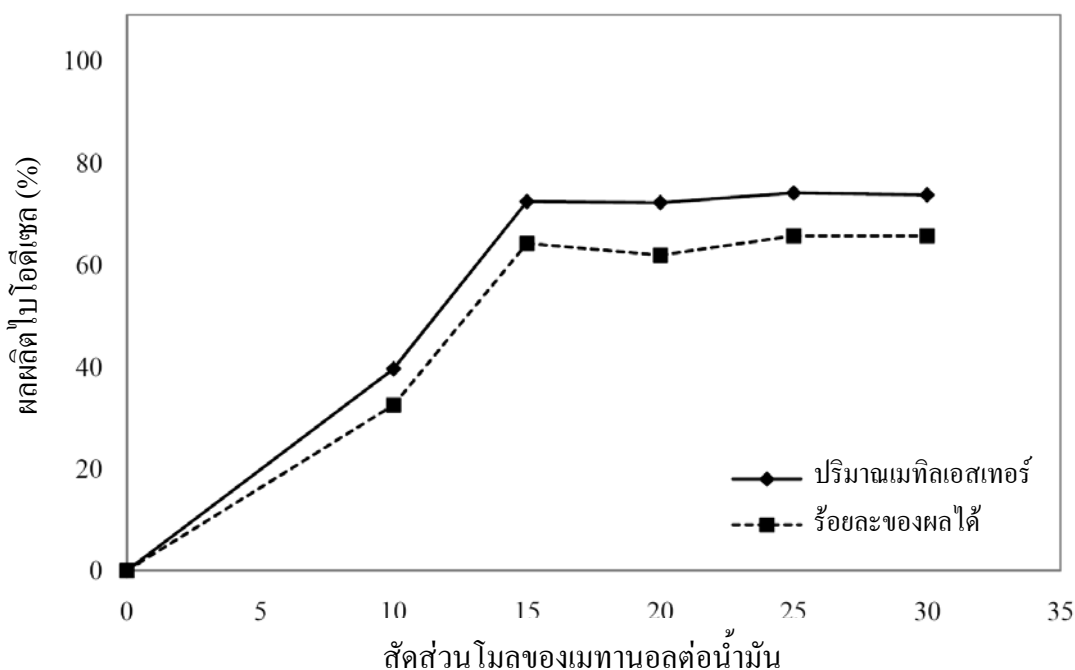
จากภาพพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมสภาพลงโดยผลผลิตของไบโอดีเซลลดลงจากร้อยละ 95.6 เป็นร้อยละ 78.5 หลังจากการใช้งานในครั้งแรก และหลังจากการใช้ครั้งที่ 3 แล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เกิดการเสื่อมสภาพลงอย่างถาวรเนื่องจากผลผลิตที่ได้ไม่มีคุณภาพดีเพียงพอที่จะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ได้ซึ่งสาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เกิดจากการสูญเสียพื้นที่ที่มีความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการหลุดและละลายออกของโลหะบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์โดยมีการรายงานไว้ว่า สารประกอบของโลหะอัลคาไลนั้นนั้นโดยทั่วไปแล้วจะละลายออกได้ด้วยการชะล้างกับเมทานอล (Liu et al., 2008) และจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไวจนมีประสิทธิผลลดลงในที่สุด ดังนั้นประสิทธิภาพของ K_2CO_3/CaO ที่ลดลงเมื่อใช้ซ้ำอาจเกิดจากการสูญเสียสารประกอบ K_2CO_3 ซึ่งมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีอายุการใช้งานที่สั้นลง

3. การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้แมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรแทลไฮต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1 อิทธิพลของสัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันสนับดำ

ในการทดลองหาปริมาณสัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันสนับดำที่เหมาะสมจากการเร่งปฏิกิริยาของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮโดรแทลไฮต์ที่สถานะการทำปฏิกิริยาโดยใช้ THF เป็นตัวทำละลายรวมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมงได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 29 ซึ่งจากผลการทดลอง พบว่าแนวโน้มของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้มีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 72.4 ที่สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 และหลังจากนั้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณเมทานอลเพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึง 30 ต่อ 1 พบว่าปริมาณเมทานอลไม่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของเมทิลเอสเทอร์อีกต่อไปเนื่องจากปฏิกิริยาได้ดำเนินสู่สถานะสมดุลแล้วที่สถานะที่สถานะของปัจจัยอื่นๆ ที่คงที่ ทำให้ได้ปริมาณเมทานอลที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาที่สัดส่วนโมล 15 ต่อ 1 ซึ่งการทดลองนี้ให้ผลที่สอดคล้องกับการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรแทลไฮต์ของ Xie et al., (2006) ซึ่ง

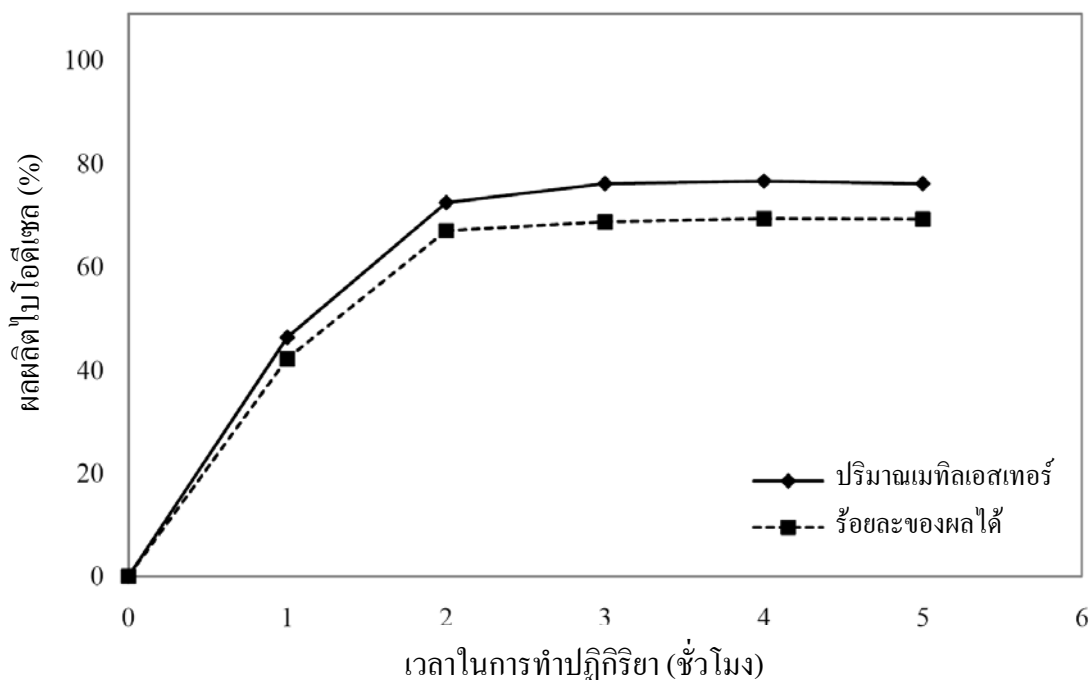
ผลิตไบโอดีเซลได้สูงสุดร้อยละ 67 ที่สภาวะการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 7.5 สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 เป็นเวลา 9 ชั่วโมง



ภาพที่ 29 อิทธิพลของสัดส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมันสบู่ดำดิบในระบบของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรเทลไฮท์ที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.2 อิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรเทลไฮท์เพื่อศึกษาถึงเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับผลิตไบโอดีเซลในช่วง 0 ถึง 5 ชั่วโมง ที่สภาวะการใช้ THF ในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาที ซึ่งในการทดลองชุดนี้ได้ทำการศึกษาภายใต้การควบคุมของเมทานอลโดยใช้น้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิต่ำเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการรักษาปริมาณสารตั้งต้นในระบบให้คงอยู่ได้ตลอดระยะเวลาในการทดลองซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังภาพที่ 30

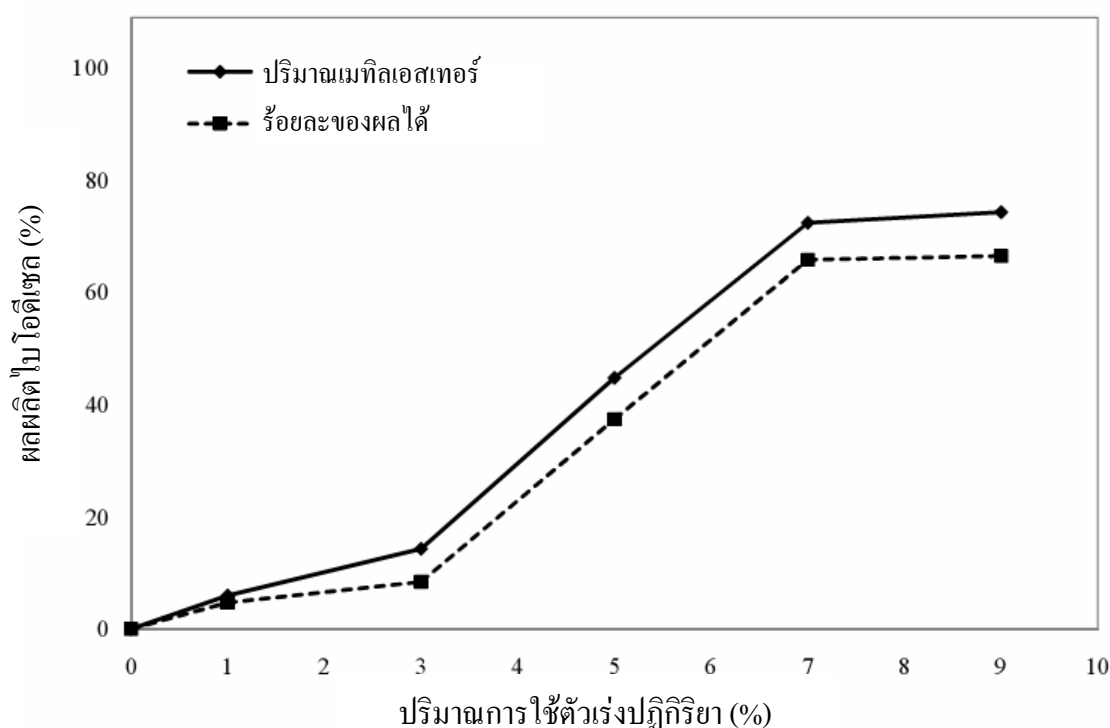


ภาพที่ 30 อิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในระบบของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรเทลไฮด์ ที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาที

จากภาพที่ 30 สังเกตได้ว่าเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นส่งผลแนวโน้มของปริมาณเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นในช่วง 0 ถึง 3 ชั่วโมง ซึ่งให้ผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 76.1 หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาให้นานขึ้นจนถึง 5 ชั่วโมงพบว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์ไม่ขึ้นกับเวลาอีกต่อไป แต่อย่างไรก็ตามในช่วง 2 ชั่วโมงแรกของการเกิดปฏิกิริยาพบว่าเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้เริ่มมีปริมาณคงที่แล้ว ดังนั้นการเพิ่มเวลาการผลิตนานถึง 3 ชั่วโมงจึงไม่มีความจำเป็นในสำหรับเพิ่มผลผลิตไบโอดีเซลให้มากขึ้นจากร้อยละ 72 เป็นร้อยละ 76 นอกจากนี้ยังเป็นที่สังเกตได้อีกว่า ในการทดลองที่ใช้น้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิต่ำเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่า 3 ชั่วโมงขึ้นไป สามารถรักษาปริมาณเมทานอลในระบบได้ค่อนข้างคงที่ทำให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ไม่ลดลงเมื่อใช้เวลานานเกินกว่า 3 ชั่วโมงดังเช่นการทดลองในช่วงต้นเนื่องจากเมื่อไม่เกิดการระเหยของเมทานอล จึงไม่เกิดปฏิกิริยาผันกลับในระบบเพื่อชดเชยปริมาณการสูญเสียของเมทานอลจากการระเหยออกด้วยความร้อน ซึ่งหากมองถึงการผลิตระดับอุตสาหกรรม

ควรคำนึงถึงความคุ้มค่าของการลงทุนด้านพลังงานสำหรับผลิตเมทิลเอสเทอร์ว่ามีความเหมาะสมที่จะใช้น้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิต่ำและใช้เวลาในการผลิตที่นานขึ้นหรือไม่ เนื่องจากการลงทุนที่สูงส่งผลกระทบต่อราคาต้นทุนการผลิตต่อลิตรให้สูงขึ้นตามไปด้วย

3.3 อิทธิพลของปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 31 อิทธิพลของปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรเทลไลท์ที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

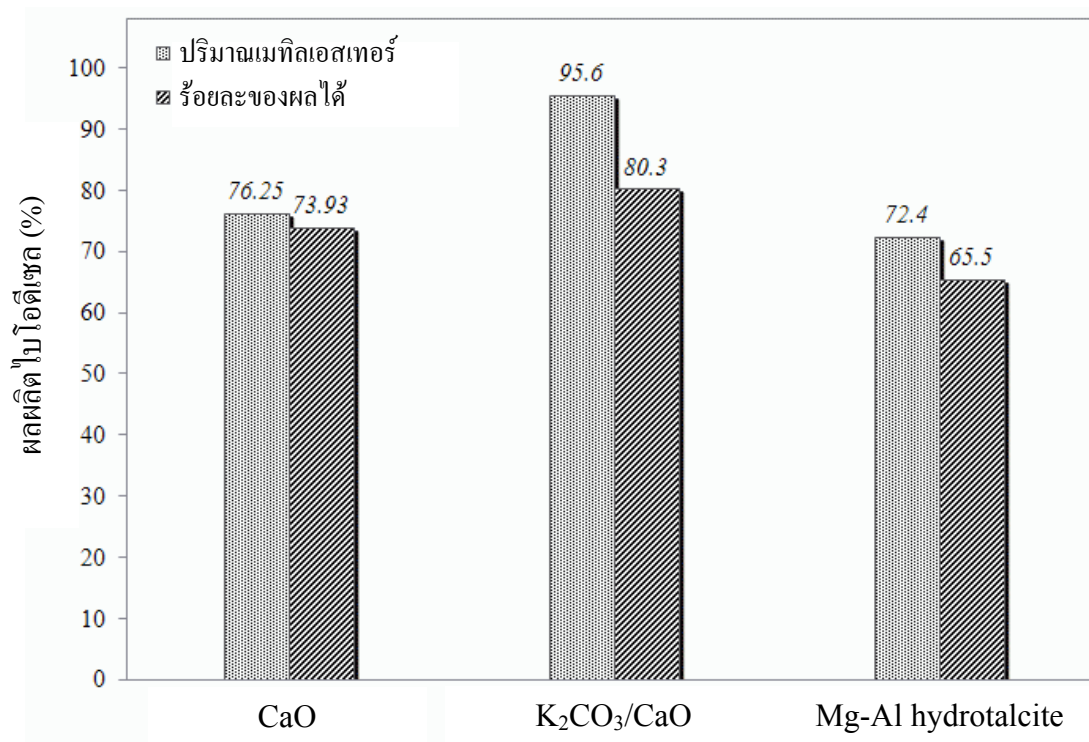
ผลของการศึกษาปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรเทลไลท์สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำในช่วงร้อยละ 0 ถึง 9 โดยน้ำหนักที่สภาวะการใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 63 °C ความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 31

จากภาพปรากฏว่าแนวโน้มของเมทิลเอสเทอร์มีปริมาณสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจนกระทั่งที่ปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 7 โดยน้ำหนักสามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้สูงสุดถึงร้อยละ 72.4 และหลังจากนั้นปริมาณเมทิลเอสเทอร์เริ่มคงที่เมื่อมีการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 9 โดยน้ำหนักเนื่องจากการเพิ่มของแข็งที่มากเกินไปในระบบเริ่มส่งผลให้เกิดอุปสรรคในการผสมกันเนื่องจากความหนืดและความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า ปริมาณแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรแทลไซท์ ที่ใช้ในปริมาณร้อยละ 7 โดยน้ำหนักสามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้สูงสุดที่สภาวะของปัจจัยอื่นๆ ที่คงที่ และได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 72.4 โดยผลการทดลองนี้สอดคล้องกับการทดลองของ Xie *et al.*, (2006) ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรแทลไซท์ ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองที่สภาวะใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 7.5 สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 15 ต่อ 1 เป็นเวลา 9 ชั่วโมง และได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุคร้อยละ 67

หลังจากทำการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดแล้วนำจึงมีการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยทำการเปรียบเทียบที่ปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากันที่ร้อยละ 7 โดยน้ำหนักซึ่งผลที่ได้ในภาพที่ 32 พบว่าโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์มีประสิทธิภาพดีที่สุดในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลเนื่องจากผลของการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตซึ่งมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง ทำให้ปริมาณพื้นที่ที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์มีมากขึ้น อีกทั้งยังมีความเป็นเบสที่แรงขึ้นส่งผลให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์

นอกจากนี้หากทำการเปรียบเทียบผลการทดลองระหว่างแคลเซียมออกไซด์กับแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรแทลไซท์พบว่า แคลเซียมออกไซด์มีประสิทธิภาพดีกว่าในการเร่งปฏิกิริยาถึงแม้ว่าผลการวิเคราะห์พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรแทลไซท์มีพื้นที่ผิวมากกว่า ซึ่งได้ถูกคาดหวังเอาไว้ว่าควรมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าแคลเซียมออกไซด์อย่างชัดเจน แต่อาจมีสาเหตุเนื่องมาจากการที่แมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรแทลไซท์มีพื้นที่ผิวมาก แต่มีความรุนแรงของความเป็นเบสอยู่น้อยกว่าโดยอ้างอิงจากการวิเคราะห์ Temperature program desorption (TPD) ของ Cosimo *et al.* (1998) และ Fliatoura *et al.* (1999) ซึ่งรายงานว่าการคายซับของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮโดรแทลไซท์ และแคลเซียมออกไซด์เกิดขึ้นมากที่สุดที่อุณหภูมิ 167 °C และ 690 °C

ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า แคลเซียมออกไซด์มีความรุนแรงของเบสมากกว่าแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ไฮดรอกไซด์ที่อยู่มาก หรือนอกจากนี้การที่แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ มีพื้นที่ผิวที่มากกว่าเนื่องจากมีปริมาตรรูพรุนที่สูงกว่าและมีขนาดรูพรุนที่เล็กมากทำให้การแพร่ของ สารตั้งต้นเข้าไปยังพื้นผิวที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาที่อยู่ในรูพรุนเกิดขึ้นได้ยากเนื่องจากสารตั้งต้น ที่ใช้ในปฏิกิริยามีขนาดโมเลกุลค่อนข้างใหญ่ ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เฉพาะบนผิวนอกของตัวเร่ง ปฏิกิริยาเท่านั้น



ภาพที่ 32 การเปรียบเทียบเมทิลเอสเทอร์จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีทั้ง 3 ชนิด

ผลการทดสอบสมบัติบางประการของน้ำมันไบโอดีเซล

จากการทดลองหาสถานะและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพั่นธุ์ที่เหมาะสมสำหรับผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำซึ่งปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดถึงร้อยละ 95.6 ซึ่งหลังจากนั้นได้นำไบโอดีเซลจากการผลิตในสภาวะดังกล่าวนี้มาทดสอบคุณสมบัติและเปรียบเทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซลได้ผลการทดลองดังตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ผลการทดสอบคุณสมบัติบางประการของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานของกระทรวงพาณิชย์

คุณสมบัติของไบโอดีเซล	ไบโอดีเซลจากการสังเคราะห์	มาตรฐานไบโอดีเซล
ความหนืด ณ 40 °C (mm ² /s)	4.15	3.50-5.00
ความถ่วงจำเพาะ (g/ml)	0.841	0.860-0.900
จุดไหลเท (°C)	1.0	-
จุดวาบไฟ (°C)	162	>120
จุดหมอก (°C)	4.0	-
ค่าความเป็นกรด mgKOH/g	1.77	0.50

จากการทดสอบคุณสมบัติไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้พบว่า จุดวาบไฟ และความหนืด อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน ความถ่วงจำเพาะ มีค่าน้อยกว่ามาตรฐานเล็กน้อย ส่วนมาตรฐานของจุดไหลเท และจุดหมอกไม่ได้มีในกำหนดของกรมธุรกิจพลังงานแต่ค่าที่ได้ถือว่าอยู่ในเกณฑ์ปกติ ในขณะที่ค่าความเป็นกรดยังคงมีค่าสูงกว่ามาตรฐานซึ่งเกิดขึ้นจากองค์ประกอบของกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในปริมาณที่สูงในน้ำมันสบู่ดำ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องทำการกำจัดกรดไขมันอิสระออกจากน้ำมัน ก่อนการนำมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยการนำน้ำมันสบู่ดำผ่านกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันกับเมทานอลซึ่งมีกรดเข้มข้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (วิธีการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันในภาคผนวก ง) หลังจากนั้นนำน้ำมันจากกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพั่นธุ์ชนิดเบสตามปกติ นอกจากนี้อาจแก้ปัญหาโดยใช้วิธีการเลือกใช้น้ำมันสบู่ดำที่ไม่ผ่านการเก็บรักษาเป็นเวลานานมากนักเนื่องจาก

กรดไขมันอิสระในน้ำมันจะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการเก็บรักษา ซึ่งจากการทดลองวัดค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้โดยใช้น้ำมันวัตถุดิบที่เก็บรักษาในระยะเวลาสั้นกว่าพบว่า ค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลลดลงเหลือเพียง 0.39 mgKOH/g ซึ่งเป็นค่าที่ดีกว่ามาตรฐานที่กำหนดโดยกรมธุรกิจพลังงาน

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ โพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ และแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮโดรเทลูไรด์สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันสนูปดำดิบกับเมทานอลเพื่อผลิตไบโอดีเซลได้ โดยที่หลังจากการทดสอบและวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่า การเผาแคลเซียมออกไซด์ด้วยความร้อนสูงที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมงพบว่า แคลเซียมออกไซด์ที่ใช้จำเป็นต้องถูกปรับสภาพเพื่อกำจัดองค์ประกอบของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยา ส่วนการวิเคราะห์การสลายตัวด้วยการดูความร้อนที่อุณหภูมิสูงพบว่า โพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ และแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮโดรเทลูไรด์ สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาได้ตั้งแต่ 450°C เป็นต้นไป

สำหรับการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันสนูปดำจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ 3 ชนิด ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ โพแทสเซียมออกไซด์บนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ และแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮโดรเทลูไรด์ พบว่าที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด โพแทสเซียมออกไซด์บนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ ให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดร้อยละ 95.6 ที่สภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 63°C สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันสนูปดำ 15 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 7 ของน้ำหนักน้ำมันสนูปดำ โดยที่ THF เป็นตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมที่สุดซึ่งเดิมเข้าไปในปฏิกิริยาปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของสนูปดำ และความเร็วรอบในการกวนในช่วง 300 ถึง 700 รอบต่อนาที ถือว่าไม่มีผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ และหลังจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการสูญเสียความว่องไวค่อนข้างมากและสามารถใช้ซ้ำได้ 3 ครั้ง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮโดรเทลูไรด์ให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดร้อยละ 70.6 และ 76.1 ตามลำดับ

จากการทดสอบคุณสมบัติบางประการของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้พบว่าคุณสมบัติต่างๆ ที่วิเคราะห์อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานของกระทรวงพาณิชย์ ยกเว้นค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลยังคงมีค่าสูงกว่ามาตรฐานของไบโอดีเซลชุมชนซึ่งอาจแก้ไขโดยการเพิ่มขั้นตอนการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันสนูปดำดิบโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์

ริฟเคชั่นเพื่อเปลี่ยนรูปกรดไขมันอิสระเป็นเอสเทอร์ซึ่งจะช่วยลดค่าความเป็นกรดของน้ำมันได้ หรือนอกจากนี้อาจเลือกใช้วิธีการใช้น้ำมันวัตถุดิบที่สดใหม่ ไม่มีระยะเวลาการเก็บรักษาวัตถุดิบที่ นานเกินไป

ข้อเสนอแนะ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิธีพังก์ที่เตรียมได้โดยเฉพาะแคลเซียมออกไซด์และโพแทสเซียม คาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ หลังจากการนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงแล้วควรเก็บรักษาใน สภาวะที่ปราศจากความชื้นหรือหลีกเลี่ยงการสัมผัสกับอากาศเนื่องจากการรวมตัวของตัวเร่ง ปฏิกิริยากับความชื้นจะส่งผลให้เกิดสารประกอบของไฮดรอกไซด์และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสีย ความว่องไวในที่สุด

ในการเติมตัวทำละลายร่วมลงไปในระบบเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการละลายเข้ากัน ของสารตั้งต้นในปริมาณมากเกินไปอาจส่งผลให้เกิดการเจือจางของระบบและทำให้ปฏิกิริยาเกิด ได้ช้า ดังนั้นการใช้ตัวทำละลายร่วมจึงควรถูกศึกษาถึงปริมาณการเติมที่เหมาะสมเพื่อเพิ่ม ประสิทธิภาพให้กับปฏิกิริยาให้ดีขึ้น

สำหรับในการศึกษาถึงปัจจัยของอุณหภูมิต่อปริมาณไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้สังเกตได้ว่า ยังคงมีแนวโน้มของการเพิ่มปริมาณเมทิลเอสเทอร์ได้อีกที่อุณหภูมิสูง แต่เนื่องจากข้อจำกัดของ อุปกรณ์จึงไม่สามารถทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของเมทานอลได้ ดังนั้นในการศึกษา ปัจจัยดังกล่าวอาจทำการปรับปรุงระบบการทดลองได้โดยทำการทดลองในระบบปิดที่ความดันสูง ซึ่งจำเป็นต้องใช้อุปกรณ์ที่สามารถทนความดันสูงได้

ไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีค่าความเป็นกรดสูงกว่ามาตรฐานไบโอดีเซลชุมชน ซึ่ง แนวทางการแก้ไขอาจใช้วิธีการกำจัดกรดไขมันอิสระโดยนำน้ำมันस्पंदมาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ ริฟเคชั่นก่อนหรืออาจใช้น้ำมันวัตถุดิบที่ได้จากการหีบที่มีระยะเวลาการเก็บรักษาที่นานเกินไป เนื่องจากความเป็นกรดของน้ำมันจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการเก็บรักษา นอกจากนี้ ในการ เก็บน้ำมันस्पंदควรเก็บไว้ในภาชนะที่มิดชิด ไม่มีความชื้นและอากาศอยู่ในภาชนะเก็บหรืออาจใช้ วิธีการเติมในก๊าซโตรเจนลงในภาชนะเก็บน้ำมันस्पंदเพื่อลดการสัมผัสกับอากาศโดยตรง

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

กรมธุรกิจพลังงาน. 2548. กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน. ราชกิจจานุเบกษา, เล่ม 122 ตอนพิเศษ 70 ง: 12

เพ็ญพิศ วงศ์มณีนิล, กฤษฎา แก้วยก และ อรวรรณ อยู่แท้กุล. ม.ป.ป. ศึกษากระบวนการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันทอดใช้แล้ว. วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน, ปริญญาโท หอสมุดกลางสถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน.

รติกร อดองกรโชติกุล. 2549. ไบโอดีเซล. กลุ่มงานทดสอบเชื้อเพลิงและผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม โครงการเคมี กรมวิทยาศาสตร์บริการ. ที่มา:
http://www.dss.go.th/dssweb/st-articles/files/cp_3_2549_biodiesel.pdf

รังษิ เจริญสถาพร และอมรรักษ์ กิดใจเดียว. 2548. การวิจัยและพัฒนาสารสกัดจากพืชเพื่อควบคุมโรคพืช. รายงานความก้าวหน้างานวิจัยและพัฒนาด้านพืชและเทคโนโลยีการเกษตรปี 2548 ไตรมาสที่ 2 (มกราคม-มีนาคม 2548) เล่ม 2 8-10 มิถุนายน 2548 ณ กรมวิชาการเกษตร กรุงเทพมหานคร: 608

ระพีพันธ์ ภาสบุตร สุขสันต์ สุทธิผลไพบุลย์ ไพจิตร จันทรวงศ์ วีระศักดิ์ อนันบุตร มาลี ประภาวิฑูรี วิไล กาญจนภูมิ และอรวรรณ หวังดีธรรม. 2525. การใช้น้ำมันสบู่ดำเป็นเครื่องยนต์ดีเซล. กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ กรุงเทพฯ.

ระวี เจริญวิภา 2548. หนังสืออิเล็กทรอนิกส์ (e-Book) นานาสาระเกษตร หอสมุดกรมวิชาการเกษตร

วัฒนา ปิ่นเสม, นพวรรณ ชนัญพานิช, ยุทธนา วงษ์จันทร์ และ สายชล พันธุ์ไม้. 2548. ความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลจากกระบวนการผลิตโดยเครื่องผลิตขนาด 5 ลิตร ชนิดถังผสมมีใบกวน ชนิดท่อ และชนิดที่มีแผ่นออริฟิส, 31st Congress on science and technology of Thailand at Suranaree University of Technology.

อมตะ ทักสินภักดี, นัตรชัย เปล่งสะอาด และ เกียรติศักดิ์ สกุลพันธุ์. 2548. **สถานะของโลกในเชิงพลังงานและพลังงานทดแทน**. การประชุมวิชาการและเครือข่ายวิศวกรรมเครื่องกลแห่งประเทศไทยครั้งที่ 19. 19-21 ตุลาคม 2548.

อาภาณี เหลืองนฤมิตรชัย. 2549. **ไบโอดีเซล** วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย แหล่งที่มา:
<http://www.vcharkarn.com/include/article/showarticle.php?Aid=409>, 5 ตุลาคม 2549

Agaceta, L.M., P.U. Dumag, J.A. Atolos and F.C. Bandiola. 1981. Studies on the control of snail vector of fascioliasis. **Molluscicidal activity of some Indigenous plants. National Science Development Board (NSDB). Technol J. (Philippines) 6 (2): 30-34**

Alonso, D.M., R. Mariscal, R. Moreno-Tost, M.D. Zafara Poves, M. López Granados. 2007. **Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/γ-Al₂O₃ catalysts.** Catalysis Communications: 1-20.

Aponte, C. Hernandez. 1978. **Estudio de *Jatropha curcas L.* como recurso biotico.** Diploma thesis. University Veracruz, Yalapa-Insiquez, Veracruz, Mexico.

Anonymous. 2007. **Biodiesel production and quality.** Source:
http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/prod_quality.pdf

Cosimo, J.I. Di, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apestegui. 1998. **Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides.** Journal of Catalysis 178: 499–510.

Diallo, N. 1994. **Trees and hedges in the agricultural systems in Faranah prefecture.** Flamboyant 31: 24-29

Duke, J.A. 1985. **CRC Handbook of Medicinal Herbs.** CRC Press Inc. Boca Raton, Fl.

- Ebiura T., T. Echizen, A. Ishikawa, K. Murai, T. Baba. 2005. **Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst.** Applied Catalysis A: General 283: 111-116
- Fliatoura, K.D., X.E. Verykios, C.N. Costa, A.M. Efstathiou. 1999. **Selective catalytic reduction of nitric oxide by methane in the presence of oxygen over CaO catalyst.** Journal of Catalysis 183: 323-335.
- Foidl N., G. Foidl, M. Sanchez, M. Mittelbach, S. Hackel. 1996. ***Jatropha curcas* L. as a source for the producing of biofuel in Nicaragua.** Bioresource Technology :77-82
- Freedman B.P, E.H. Mounts, T.L.J. Am. 1984. Oil Chem. Soc, 61, 1638.
- Fukuda, H. Kondo, A., H. Noda. 2001. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils.** Biosci. Bioeng (92): 405-416.
- Granados M.L., D.M. Alonso, R. Mariscal, M.D. Zafra Poves, F.C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro. 2007. **Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide.** Applied Catalyst B: Environmental 73. 327-336.
- Gübitz, G.M., M. Mittelbach, M. Trabi. 1997. **Biofuels and industrial products from *Jatropha curcas*.** Developed from the Symposium Jatropha 97 Managua, Nicaragua February 23-27. Sponsored by the Austrian Ministry of Foreign Affairs and by Sucher & Holzer Graz.
- Heller J. 1996. **Physic nut (*Jatropha curcas* L.). Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops 1.** Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben, Germany and International Plant Genetic Resources Institute, Rome, Italy.

- Huajun H., C. Tong, Y. Jie, W. Gongying. 2006. **A heterogeneous catalyst for the transesterification of dimethyl carbonate and phenol to form diphenyl carbonate.** Chinese Journal of Catalysis. Vol. 27. Issue 1: 7-8.
- Huaping Z., W. Zongbin, C. Yuanxiong, Z. Ping, D. Shijie, L. Xiaohua M. Zongqiang. 2006. **Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process.** Chinese journal of catalysis Vol. 27, Issue 5, May: 391-396.
- Issariyakul T. 2007. **Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system.** Fuel processing technology. 88: 429-436.
- Jadhav K.B. and L.D. Jadhav. 1984. **Use of some vegetable oils, plant extracts and synthetic products as protectants from pulse beetle, Callosobruchus Maculatus Fabr.** In stored gram. J. Food Sci. Technol. 21: 110-113.
- Jitputti J., B. Kittiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul. 2005. **Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts.** Chemical Engineering Journal 116: 61-66.
- Kim H.J., B.S. Kang, M.J. Kim, Y.M. Park, D.K. Kim, J.S. Lee, K.Y. Lee. 2004. **Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst.** Catalysis Today: 315–320
- Kouzu M., T. Kasumo, M. Tajka, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka. 2007. **Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to Biodiesel production.** doi: 10.1016/j.fuel.2007.10.019

- Li Z. 2005. **Novel solid base catalysts for Michael additions.** Synthesis Characterization and Application. Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I Humboldt-Universität zu Berlin.
- Lide D.R. 2002. **Handbook of chemistry and physics**, 3rd Edition. 2002-2003: 4-76
- Liu X., H. He, Y. Wang, S. Zhu. 2007. **Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst.** Catalysis Communications 8: 1107–1111.
- Liu X., H. He, Y. Wang, S. Zhu. X. Piao. 2008. **Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst.** Fuel 87: 216-221.
- López D.E., J.G. Goodwin Jr., D.A. Bruce, E. Lotero. 2005. **Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts.** Applied Catalysis A: General 295: 97–105
- Mathew S., C.S. Kumara, N. Nagaraju. 2006. **Influence of nature of support on the catalytic activity of supported molybdenum-oxo species in benzyl alcohol conversion.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 255: 243-248
- Martínez H.J., P. Siddhuraju, G. Francis, G. Davila-Ortiz, K. Becker. 2006. **Chemical composition, toxic/antimetabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provenances of *Jatropha curcas* L. from Mexico.** Food Chemistry 96: 80–89
- Schuchardt Ulf., R. Sercheli , R.M. Vargas. 1998. **Transesterification of vegetable oils: a review.** J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 1: 199-210.
- Shelke, S.S., L.D. Jadhav, G.N. Salunkhe. 1985. **Ovipositional and adult repellent action of some vegetable oils/extracts against potato tuber moth.** J.Maharashtra Agric. Univ. 10(3): 284-286.

- Sirikulbodee M. and K. Sudsakorn 2007. **Biodiesel production from crude palm oil using K_2CO_3/CaO as heterogeneous catalyst.** Graduate thesis. Graduate school, Kasetsart University.
- Solsoloy, A.D. 1993. **Insecticidal activity of formulated product and aqueous extract from physic nut, *Jatropha curcas L.* seed kernel oil on cotton insect pests.** Cotton Res. J. 6 (1/2): 28-34.
- Solsoloy, A.D. 1995. **Pesticidal efficacy of the formulated physic nut, *Jatropha curcas L.* oil on pests of selected field crops.** Philipp. J. Sci 124 (1): 59-74.
- Solsoloy, A.D., N.A. Dumlao, T.S. Solsoloy. 1987. **Insecticidal activity of indigenous plant extracts against bollworm (*Helicoverpa armigera* Hubn).** Technical report CY (Calendar year) 1985-86: 175-784.
- Spaak, J.D. 1990. **Boiser les Iles du Cap-Vert-pourquoi, comment.** pour qui Bois For Trop 225: 47-54
- Tyson, K.S. 2004. **Biodiesel Handling and Use Guidelines. National Renewable Energy Laboratory.** U.S. Department of Energy: 17-18.
- Vassiliades G. 1984. **Notes sus les proprietes molluscicides de deux Euphorbiacees *Euphorbia tirucalli* et *Jatropha curcas*.** Essais en laboraloire. Rev. Elev. Med. Vet. Pays Trop. 37 (1): 32-34
- Xie W., H. Peng, L. Chen. 2005. **Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst.** Applied Catalysis A: General 300 67-74.
- Xie W., H. Peng, L. Chen. 2006. **Calcined Mg-Al hydrotalcites as solidbase catalyst for methanolysis of soybean oil.** Journal of Molecular Catalyst 246

Xie W., X. Hung, H. Li. 2006. **Soybean oil methyl preparation using NaX zeolite loaded with KOH as a heterogeneous catalyst.** Bioresource Technology. In Press.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณการใช้สารตั้งต้น

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณการใช้สารตั้งต้น

ตัวอย่างการคำนวณเพื่อหาปริมาณสารตั้งต้นจากการทดลองที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์

สภาวะของการทดลองที่ใช้ในการคำนวณ

ปริมาณการใช้น้ำมันสบู่ดำ 30 กรัม ต่อ 1 กะ

อุณหภูมิ 63 °C

อัตราการกวนผสม 500 รอบ/นาที

สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20 ต่อ 1

ปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 7% โดยน้ำหนักของน้ำมันสบู่ดำ

ปริมาณการใช้ THF 20% โดยน้ำหนักของน้ำมันสบู่ดำ

มวลโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันสบู่ดำ 870 กรัม/โมล

มวลโมเลกุลของเมทานอล 32 กรัม/โมล

การคำนวณหาปริมาณเมทานอลสำหรับทำปฏิกิริยา

$$m_{MeOH} = \frac{30}{870} \times 20 \times 32 = 22.1$$

∴ ต้องใช้เมทานอลในการผลิตไบโอดีเซล 22.1 กรัม

การคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

$$m_{cat} = 30 \times \frac{7}{100} = 2.1$$

∴ ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2.1 กรัม

การคำนวณปริมาณการใช้ตัวทำละลายร่วม

$$m_{THF} = 30 \times \frac{20}{100} = 6.0$$

∴ ต้องใช้ตัวทำละลายร่วม (THF) 6.0 กรัม

สารตั้งต้น	ปริมาณที่ใช้
น้ำมันสนุดำ	30.0 กรัม
เมทานอล	22.1 กรัม
ตัวเร่งปฏิกิริยา (K_2CO_3/CaO)	2.10 กรัม
ตัวทำละลายร่วม (THF)	6.00 กรัม

ภาคผนวก ข

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

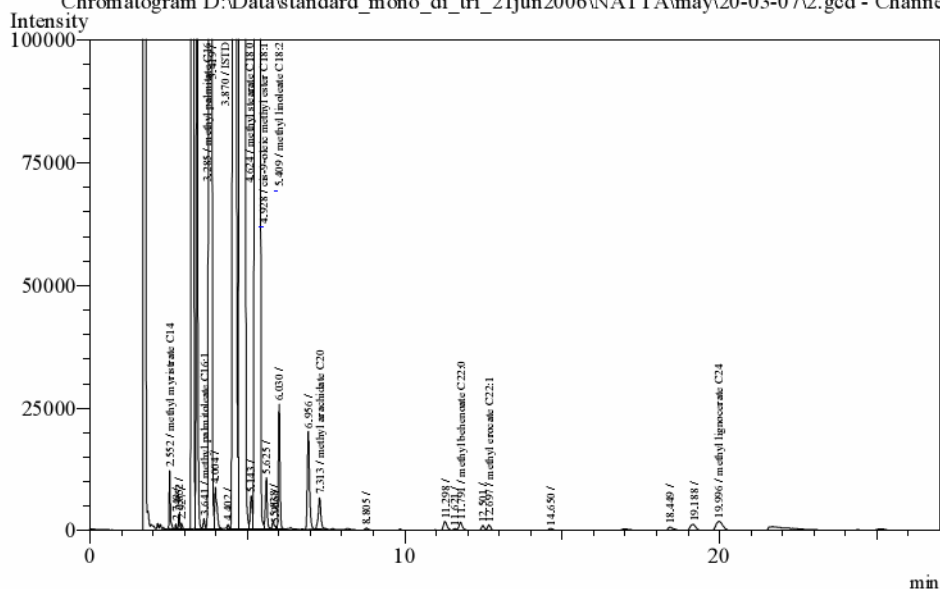
โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี



Analysis Date & Time : 20/3/2550 12:19:41
Vial# : 2

Sample Information

Chromatogram D:\Data\standard_mono_di_tri_21jun2006\NATTA\may\20-03-07\2.gcd - Channel 1



Peak#	Ret.Time	Area	Heigh	Conc.	Units	Mark	Name
1	2.552	29195	11872	0.049	%	S	Methyl myristate
2	2.749	2414	1069	0.004			
3	2.852	7750	3144	0.013			
4	2.927	3925	1158	0.007		V	
5	3.285	7025751	2453275	11.883	%		Methyl palmitate
6	3.419	437973	150810	0.741		V	
7	3.641	7124	2034	0.012	%	V	Methyl palmitoleate
8	3.870	9681308	2719677	16.375	%	V	ISTD
9	4.004	41866	8441	0.071		SV	
10	4.402	2949	839	0.005		V	
11	4.624	2763085	575679	5.519	%		Methyl stearate
12	4.928	21079089	3246196	35.653	%	V	Cis-9-oleic methyl ester
13	5.143	29431	6700	0.050		V	
14	5.409	17134444	2834085	28.981	%	V	Methyl linoleate
15	5.625	42353	10421	0.072		V	
16	5.838	6319	1624	0.011		V	
17	5.906	1593	593	0.003		V	
18	6.030	89445	25428	0.151		V	
19	6.956	95562	19972	0.162			
20	7.313	35822	6417	0.061	%	V	Methyl arachidate
21	8.805	2070	366	0.004			
22	11.298	13945	1755	0.024			
23	11.621	1685	298	0.003			
24	11.791	1214	1627	0.020	%	V	Methyl behenoate
25	12.501	69.20	1008	0.012			
26	12.697	8271	1129	0.014	%	V	Methyl erocate
27	14.650	4190	474	0.007			
28	18.449	11857	791	0.020			
29	19.118	17955	1349	0.030			
30	19.996	26821	1816	0.045	%		Methyl lignocerate
Total		58623216	12090047				

ภาคผนวก ค

การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

จากข้อมูลของการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซได้พื้นที่ใต้กราฟของ Fatty acid methyl ester ดังแสดงในตาราง

Weight 52 mg	
Std. Area 9681308	
FAME	Peak area
Methyl Myristate	29195
Methyl Palmitate	7025751
Methyl Palmitolate	7124
Methyl Stearate	2763085
Cis-9-Oleic Methyl Ester	21079089
Methyl Linolate	17134444
Methyl Linolate	35822
Methyl Arachidate	12104
Methyl Behenoate	8271
Methyl Ercate	26821
Methyl Lignocerate	20501

จากสูตรการคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในสมการที่ 11

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

$$\begin{aligned}
 \sum A &= 9,681,308 + 29,195 + 7,025,751 + 7,124 + 2,763,085 + 21,079,089 \\
 &\quad + 17,134,444 + 35,822 + 12,104 + 8,271 + 26,821 + 20,501 \\
 &= 57,823,515 \\
 A_{EI} &= 9,681,308 \\
 C_{EI} &= 10 \quad \text{mg/ml} \\
 V_{EI} &= 1 \quad \text{ml} \\
 m &= 52 \quad \text{mg}
 \end{aligned}$$

แทนค่าทั้งหมดลงในสมการ

$$C = \frac{57,823,515 - 9,681,308}{9,681,308} \times \frac{10 \times 1}{52} \times 100\%$$

$$C = 95.63\%$$

ภาคผนวก ง

ขั้นตอนการกำจัดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์รีไฟเคชั่น

การกำจัดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

1. การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

สภาวะของการทดลองที่ใช้ในการคำนวณ

ปริมาณการใช้น้ำมันสบู่ดำ 30 กรัม ต่อ 1 กะ

อุณหภูมิ 50 °C

อัตราการกวนผสม 500 รอบ/นาที

สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 10 ต่อ 1

ปริมาณการใช้กรด 0.5% โดยน้ำหนักของน้ำมันสบู่ดำ

การคำนวณหาปริมาณเมทานอลสำหรับทำปฏิกิริยา

$$m_{MeOH} = \frac{30}{870} \times 10 \times 32 = 11.0$$

∴ ต้องใช้เมทานอลในการผลิตไบโอดีเซล 11.0 กรัม

การคำนวณปริมาณกรดที่ใช้สำหรับทำปฏิกิริยา

$$m_{acid} = 30 \times \frac{0.05}{100} = 0.15$$

สารตั้งต้น	ปริมาณที่ใช้
น้ำมันสบู่ดำ	30.0 กรัม
เมทานอล	11.0 กรัม
กรดซัลฟิวริก (H ₂ SO ₄)	0.15 กรัม

2. ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

จากการคำนวณการใช้ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ใน 1 กะ ซึ่งขั้นตอนการกำจัดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีกระบวนการดังต่อไปนี้

1. ชั่งน้ำมันสุญ์ดำดิบปริมาณ 30 กรัมลงในขวด 2 คอที่ใช้ทำปฏิกิริยา
2. อุ่นน้ำมันสุญ์ดำที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที
3. เติมนีทานอลในปริมาณ 11.0 กรัมหลังจากนั้นกวนให้เข้ากันด้วยความเร็ว 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 10 นาที
4. เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (H_2SO_4) ปริมาณ 0.15 กรัม
5. กวนให้เข้ากันด้วยความเร็ว 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที
6. เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยานำของผสมทั้งหมดเก็บในกรวยแยกเพื่อรอการแยกชั้นระหว่างน้ำมันกับเมทานอลเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งกรดซัลฟิวริกจะละลายปนอยู่ในชั้นของเมทานอล
7. ไขเอาเฉพาะน้ำมันที่ได้ไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส

อย่างไรก็ตามในขั้นตอนการกำจัดกรดไขมันอิสระสามารถทำได้ครั้งละหลายๆ เพื่อรอเก็บไว้ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้โดยเพิ่มอัตราส่วนการใช้สารตั้งต้นตามการคำนวณที่แสดงในข้างต้น

ภาคผนวก จ

วิธีการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยใช้เทคนิค X- Ray Diffraction (XRD) โดยใช้เครื่อง Philips X'pert ซึ่งประกอบด้วย Proportion detector แบบบรรจุก๊าซซีนอน (Xe) และใช้รังสี Cu- α (40 kV, 30 mA) ซึ่งมีความยาวคลื่น 1.5406 nm. และตรวจวัดในช่วงมุมสองกวาด 2θ เท่ากับ $5-80^\circ$ ด้วย Step size เท่ากับ 0.02 deg/step และอัตราเร็วในการสแกนเท่ากับ 0.04 deg/min เป็นเวลา 31.15 นาที โดยมีวิธีการเตรียมสารตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ XRD ดังนี้

- บดสารให้ละเอียดเป็นผงในปริมาณประมาณ 2 ลูกบาศก์มิลลิเมตร แล้วอัดลง Aluminum window ที่ปิดกระจกไว้ด้านหนึ่งให้เต็มแล้วปาดด้วย Spatula ให้เรียบ ปิดทับด้วยแผ่นอะลูมิเนียมและเทปกระดาษ เปิดกระจกออกเมื่อต้องการวิเคราะห์สารตัวอย่าง
- นำตัวอย่างเข้าเครื่อง XRD เพื่อวัดความเข้มแสงที่มุมตกกระทบ (2θ) ค่าต่าง ๆ ขึ้นกับสารที่ต้องการวิเคราะห์
- อ่านค่าตำแหน่งมุมของพีค (Peak) ที่ได้ และคำนวณค่าระยะห่างระหว่างระนาบ d ตามสมการของ Bragg's law
- ค้นหาหมายเลขไฟล์ของสารตัวอย่าง เช่น หมายเลขไฟล์ของ CaO คือ 48-1467 จาก Alphabetical index ซึ่งบอกตำแหน่งของ 3 พีคแรกที่สูงที่สุด
- ค้นหา JCPDS จาก Microfilm หรือ CD-rom (ตามหมายเลขไฟล์จากข้างต้น)
- ตรวจสอบข้อมูลจาก JCPDS และ XRD pattern ทั้งค่า d และความเข้มแสงสัมพัทธ์ (Relative intensity)
- สรุปผลการวิเคราะห์

2. หลักการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธีการของ BET

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยวิธีการของ BET ด้วยเครื่อง High speed gas analyzer รุ่น Nova 1200 ของบริษัท Quantachrome ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- ชั่งน้ำหนักกระเปาะ จากนั้นใส่สารที่ต้องการวิเคราะห์ในปริมาณ 1/4 ของหลอด แล้วนำไปชั่ง เพื่อบันทึกน้ำหนักก่อนทำการวิเคราะห์
- เปิดก๊าซฮีเลียม และก๊าซไนโตรเจนที่ 10 psi ทั้ง 2 ถัง
- เข้าโปรแกรม AS1
- ใส่กระเปาะสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่ station 1 หรือ 2
- สวมเครื่องทำความร้อน Heater ตั้งอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส
- เข้าโปรแกรม Operation เลือก Out gasser ซึ่งใช้ก๊าซไนโตรเจนเพื่อทำการดูดความชื้นออกจากสารตัวอย่าง
- ทำการวิเคราะห์โดยเข้าสู่โปรแกรมโดยเลือก Analysis เลือก Physisorption
- โหลด User file ทำการเปลี่ยน ID และ Operator
- เริ่มการวิเคราะห์ เมื่อเครื่องทำการวิเคราะห์เสร็จให้นำกระเปาะที่บรรจุสารที่ทำการวิเคราะห์ไปชั่งน้ำหนัก
- เลือก Edit analysis ใส่ข้อมูลที่บันทึกได้
- เครื่องจะทำการคำนวณให้โดยอัตโนมัติ เมื่อทราบค่าน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์

3. การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อน (DSC-TGA)

การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเครื่อง DSC-TGA analyzer ของบริษัท Perkin Elmer มีขั้นตอนดังนี้

- ระบายน้ำที่ตกค้างในปั๊มอากาศออกจากปั๊ม
- เปิดวาล์วอากาศที่ 10 psi
- เปิดเครื่อง SDT พร้อมทั้งปรับอัตราการไหลของอากาศ ให้ให้อยู่ในช่วง 120 ถึง 130 เพื่อให้ มีปริมาตรของก๊าซไนโตรเจน (N_2) มีค่าเท่ากับ $100 \text{ cm}^3/\text{min}$
- เปิดคอมพิวเตอร์เลือกโปรแกรม TA Instrument control ver.1999
- เปิดเครื่อง Simultaneous DSC-TGA Analysis
- นำ Pan เปลา 2 ใบวางในเครื่อง
- กดปุ่ม Tare จากโปรแกรม TA Instrument control ver.1999

- กดปุ่ม Tare อีกครั้งเพื่อเปิดเครื่อง หลังจากนั้นคืบ Pan 1 ไปเพื่อเติมสารตัวอย่างประมาณ 2/3 ของ Pan หรือประมาณ 0.2 กรัม
- วาง Pan เข้าที่เดิมของเครื่อง
- ตั้งค่า Set up ดังนี้ Heat rate 10 °C/min โดยเริ่มจากอุณหภูมิ 20 °C จนถึง 1,000 °C จากนั้นเลือกชนิดของ Pan เป็น Alumina พร้อมทั้งตั้งชื่อของไฟล์ที่จะจัดเก็บ
- กดปุ่ม Browse เพื่อตั้งชื่อและเลือกตำแหน่งที่จัดเก็บของไฟล์ที่จะถูกบันทึก หลังจากนั้นกด Save
- กดปุ่ม Start
- รอจนกระทั่งระบบมีการระบายความร้อนเสร็จสมบูรณ์หลังจากโปรแกรมได้ดำเนินจนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่ต้องการแล้ว
- ปิดเครื่อง Heater เครื่อง SDT ปิดวาล์วอากาศ และปิดถังอากาศ ตามลำดับ
- เลือกโปรแกรม TA Universal Analysis ver.2000 เพื่อทำการจัดเก็บข้อมูลดิบ
- เปิดไฟล์ที่บันทึกไว้ในตำแหน่งที่จัดเก็บไว้ตอนต้น
- จะได้ Data file information กด OK
- เลือก View ที่ Manue bar หลังจากนั้นเลือก Data table เลือก Report
- เลือกอุณหภูมิที่ต้องการให้แสดงผลจากจุดเริ่มต้นจนถึงจุดสิ้นสุดในช่วงการทดลองที่ต้องการวิเคราะห์
- เลือกช่วงกว้างของข้อมูลของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น
- กด OK โปรแกรมจะแสดง Report editor ซึ่งเป็นข้อมูลดิบ
- นำข้อมูลที่ได้มาแสดงผลในรูปกราฟระหว่างอุณหภูมิกับน้ำหนัก

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นายคณินท์ เอี่ยมจิตต์
วัน เดือน ปี ที่เกิด	วันที่ 11 ตุลาคม 2525
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนปทุมวิไล จังหวัดปทุมธานี ระดับอุดมศึกษา วศ.บ. (วิศวกรรมศาสตร์) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน กรุงเทพมหานคร (พ.ศ. 2548)
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (KURDI) ทุน Asian Development Bank-Kasetsart University (ADB-KU)