



ใบรับรองวิทยานิพนธ์  
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์  
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)  
ปริญญา

วิศวกรรมเคมี  
สาขา  
วิศวกรรมเคมี  
ภาควิชา

เรื่อง การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจากขังข้าวโพด ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน  
ในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO

Upgrading of Bio-oil from Corn Cob via Transesterification Reaction over MgO-ZnO  
in Supercritical Ethanol

นามผู้วิจัย นายอภิชาติ จินดารัตน์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

( รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D. )

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

( ผู้ช่วยศาสตราจารย์อรรถศักดิ์ จารีย์, Ph.D. )

หัวหน้าภาควิชา

( รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D. )

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

( รองศาสตราจารย์กัญจนา วีระกุล, D.Agr. )

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ ..... เดือน ..... พ.ศ. ....

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจากชังข้าวโพด ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO

Upgrading of Bio-oil from Corn Cob via Transesterification Reaction over MgO-ZnO in Supercritical Ethanol

โดย

นายอภิชาติ จินดารัตน์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์  
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2555

อภิชาติ จินดารัตน์ 2555: การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจากซังข้าวโพดด้วย  
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  
MgO-ZnO ปรึญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์  
อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D. 83 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพของซังข้าวโพดที่ได้จากการไพโรไล  
ซิส ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  
MgO-ZnO สังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนร่วม การปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพโดยตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาทำในปฏิกรณ์แบบถังกวนที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ  
ของแก๊สไนโตรเจน ความดันสุดท้าย 8 เมกะปาสกาล เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ภาวะใต้วิกฤตเอทาน  
อลเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความร้อนสูงขึ้นจาก 26.32 MJ/kg ของน้ำมันชีวภาพดิบเป็น  
28.47 MJ/kg น้ำมันชีวภาพ และค่า pH สูงขึ้นเล็กน้อยจาก 2.86 เป็น 2.88 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  
MgO-ZnO พบว่าค่าความร้อนที่ภาวะใต้วิกฤตเอทานอลมีค่าใกล้เคียงเดิมคือ 28.63 MJ/kg น้ำมัน  
ชีวภาพ แต่ที่ภาวะเหนือวิกฤตเพิ่มมากขึ้นถึง 30.26 MJ/kg น้ำมันชีวภาพ ส่วนค่า pH มีค่าเพิ่มขึ้น  
เสมอเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และภาวะดีที่สุดคือเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่สัดส่วนโดย  
โมล Mg/Zn เท่ากับ 0.1 และอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพ เป็น 2 ต่อ 1 โดยปริมาตร ที่  
ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลให้ค่า pH เท่ากับ 4.41 ค่าความหนืดทางจลน์เท่ากับ 11.84 mm<sup>2</sup>/s ค่า  
ความร้อนของน้ำมันชีวภาพเพิ่มเป็น 32.97 MJ/kg น้ำมันชีวภาพ คิดเป็นเพิ่ม 25.26 เปอร์เซ็นต์  
และปริมาณ O/C ลดลง 33.33 เปอร์เซ็นต์

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Apichat Jindarat 2012 : Upgrading of Bio-oil from Corn Cob via Transesterification Reaction over MgO-ZnO in Supercritical Ethanol. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Assistant Professor Apinya Duangchan, Ph.D.  
83 pages.

This work studies upgrading of bio-oil obtained from pyrolysis of corn cob via transesterification reaction under supercritical condition of ethanol. The catalyst, MgO-ZnO, was synthesized by co-precipitation method. The catalytic upgrading of bio-oil under supercritical condition was performed in an autoclave reactor at 270°C, initial pressure of 1 atm of nitrogen, final pressure of 8 MPa, and reaction time of 1 h. The results showed that the non-catalytic upgrading of bio-oil at supercritical conditions provided higher heating value of 28.47 MJ/kg compared with that of the crude bio-oil of 26.32 KJ/kg, whereas pH values increased from 2.86 to 2.88. For the catalytic upgrading of bio-oil, using MgO-ZnO catalyst, at sub critical condition the heating value of 28.63 MJ/kg was obtained and increased to 30.26 MJ/kg a supercritical condition. Moreover, the pH values of the upgraded bio-oil were higher than that of the crude bio-oil for all cases. The best conditions for upgrading of providing the highest heating value of 32.97 MJ/kg bio-oil, pH value of 4.41, and kinematic viscosity of 11.84 mm<sup>2</sup>/s were a molar Mg/Zn ratio of 0.1, ethanol to bio-oil ratio of 2 at supercritical condition of ethanol. The heating value increased by 25.26% and O/C reduced by 33.33%.

---

Student's signature

---

Thesis Advisor's signature

## กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อภิญา ดวงจันทร์ ประธานกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ และขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.อรรถศักดิ์ จารีย์ รศ.ดร.ศิริกัลยา สุวจิตตานนท์ และ ดร.พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์ ที่กรุณาสละเวลาในการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ และดร.พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์ ที่กรุณาสนับสนุนมอบความอนุเคราะห์ทางด้านเครื่องมือและเครื่องวิเคราะห์

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ คุณชนาธิป อุทัย คุณสุพัตรา ศรีจิว คุณปริญญา บุญทัน คุณวิเชียร กลิ่นอบ และคุณยงยุทธ อินนุรักษ์ ที่กรุณาอบรมการใช้เครื่องมือและซ่อมแซมอุปกรณ์การทำวิจัย

ขอขอบคุณทุนวิจัยจาก โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง (PPAM-PERDO)

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา-มารดา ญาติพี่น้องที่เป็นกำลังใจเสมอมา จนสำเร็จการศึกษา

อภิชาติ จินดารัตน์

เมษายน 2555

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(4)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	4
การตรวจเอกสาร	5
อุปกรณ์และวิธีการ	33
อุปกรณ์	33
วิธีการ	35
ผลและวิจารณ์	38
สรุปและข้อเสนอแนะ	61
สรุป	61
ข้อเสนอแนะ	62
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	63
ภาคผนวก	68
ภาคผนวก ก การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	69
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณปริมาณของแก๊สโซลีนและค่าความร้อน โดยเทียบต่อน้ำหนักชีวมวล	71
ภาคผนวก ค ข้อมูลการวิเคราะห์ BET ตัวเร่งปฏิกิริยา	73
ภาคผนวก ง ข้อมูลการวิเคราะห์ GC-MS ของน้ำมันชีวภาพ	76
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	83

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียด ของชีวมวลซังข้าวโพด	9
2	ภาวะการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด	15
3	ภาวะและผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบส	16
4	ภาวะและผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์	17
5	การเปรียบเทียบกระบวนการที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	19
6	สมบัติของสารชนิดต่างๆ	20
7	สมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว	22
8	ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดด้วยเทคนิค elemental analysis ของชีวมวลซังข้าวโพด	38
9	หมู่ฟังก์ชันน้ำตาลรูปและประเภทของสารประกอบของน้ำมัน	40
10	สรุปองค์ประกอบสารหลักในน้ำมันชีวภาพดิบ	41
11	พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn ต่างๆกัน	43
12	ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO	44
13	ค่าความร้อน และค่า pH	46
14	ค่าความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันชีวภาพในภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลโดยใส่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วน โดยโมล Mg/Zn ต่างๆกัน	47
15	ค่าความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันชีวภาพในภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล โดยใส่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละโดยน้ำหนักต่างๆกัน	48
16	ค่าความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันชีวภาพในภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล โดยใช้อัตราส่วนปริมาตรเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพ ต่างๆกัน	49

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
17	องค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพก่อน และหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วย ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล โดยเครื่อง GC-MS	53
18	สรุปองค์ประกอบสารหลักในน้ำมันชีวภาพก่อน และหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพ ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล โดยเครื่อง GC-MS	55
19	ค่าความร้อน ค่า pH ค่าความหนืด และค่าร้อยละโดยน้ำหนักของกากที่เหลือ	57
20	ธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุง คุณภาพด้วยภาวะต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 8 เมกะ ปาสคาล	58
ตารางผนวกที่		
ก1	มวลโมเลกุลของเกลือโลหะที่ใช้ในการทดลอง	70
ข1	ร้อยละผลได้ของเหลว ปริมาณวิทยาศาสตร์อินทรีย์ แก๊สโซลีน และค่าความ ร้อน จากการทำไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	72
ข2	ร้อยละผลได้ของเหลว ปริมาณวิทยาศาสตร์อินทรีย์ แก๊สโซลีน และค่าความ ร้อน จากการทำปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลโดยใช้ที่อุณหภูมิ 270 องศา เซลเซียส ความดัน 8 เมกะปาสคาล โดยใช้อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพ เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก และใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn เท่ากับ 0.1 ในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนักน้ำมันชีวภาพ	72
ง1	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ง1 ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร	78
ง2	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ง2 ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร	81

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของซังข้าวโพดที่เหลือจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	10
2	เฟสไดอะแกรมของของไหลภาวะเหนือวิกฤต	20
3	เส้นทางการเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต (จุด C) จากของเหลว (จุด A) และ จากแก๊ส (จุด B)	22
4	ภาพถ่ายอุปกรณ์ไพโรไลซิสแบบสกรูท่อ 2 ชั้น	33
5	ปฏิกรณ์แบบถังกวน (autoclave reactor)	34
6	อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR spectrum) ของน้ำมันชีวภาพจากซังข้าวโพด	40
7	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO	42
8	อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR spectrum) ของน้ำมันชีวภาพหลังการปรับปรุงคุณภาพ ภาวะได์วิกฤตเอทานอล และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	50
9	อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR spectrum) ของน้ำมันชีวภาพหลังการปรับปรุงคุณภาพ ภาวะได์วิกฤตเอทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO	51
10	อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR spectrum) ของน้ำมันชีวภาพหลังการปรับปรุงคุณภาพ ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO	51
11	อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR spectrum) ของน้ำมันชีวภาพหลังการปรับปรุงคุณภาพ ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO	52
12	องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ที่ไม่ผ่านและผ่าน กระบวนการปรับปรุงคุณภาพ โดยเทคนิคการกลั่นลำดับส่วน	60
<b>ภาพผนวกที่</b>		
ง1	โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	77

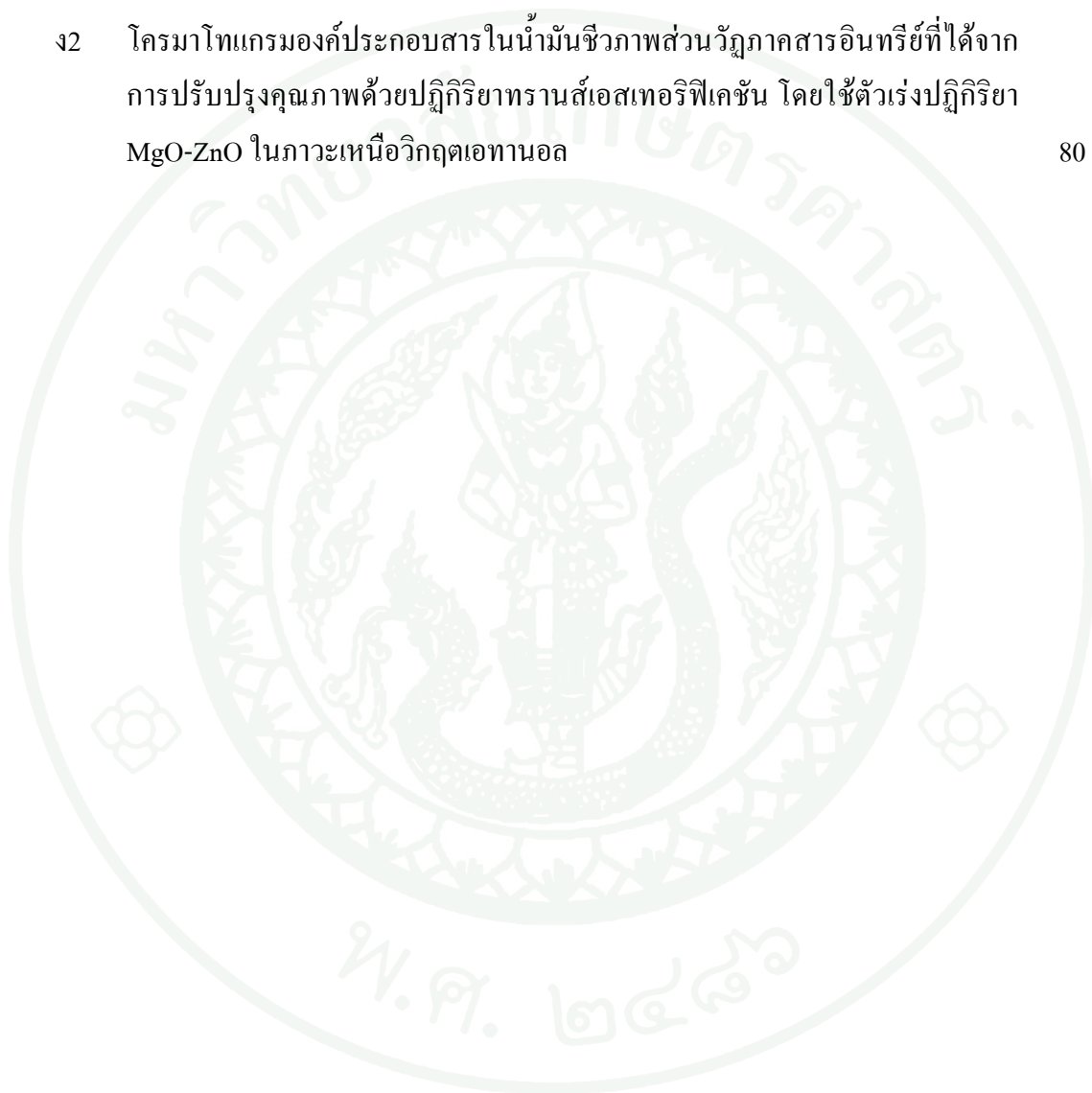
## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่

หน้า

- ง2 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ในภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล

80



## การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจากซังข้าวโพด ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO

### Upgrading of Bio-oil from Corn Cob via Transesterification Reaction over MgO- ZnO in Supercritical Ethanol

#### คำนำ

ตามที่มีการคาดการณ์ล่วงหน้าว่าน้ำมันปิโตรเลียม จะหมดไปจากโลกในอีก 40 ปีข้างหน้า ซึ่งโลกใช้น้ำมันปิโตรเลียมในการให้พลังงานในรูปแบบต่างๆ ปริมาณที่เพิ่มขึ้นทุกปีเพราะมนุษย์ คำนึงเกี่ยวกับความสะดวกสบายจึงเกิดความวิตกกังวลว่าน้ำมันจะหมดโลก จากสถานการณ์ในปัจจุบัน ประเทศไทยมีความต้องการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงในปริมาณมาก โดยเฉพาะน้ำมันดีเซลใช้มากถึง 43 ล้านลิตรต่อวัน คิดเป็น 46.6 เปอร์เซ็นต์ของน้ำมันที่ใช้ภายในประเทศ ราคาน้ำมันก็มีการปรับตัว สูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ดังนั้นจึงต้องหาแหล่งเชื้อเพลิงอื่นที่สามารถผลิตขึ้นใหม่ได้ทันกับ ความต้องการของมนุษย์มาทดแทน น้ำมันชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงทดแทนที่กำลังได้รับความสนใจใน ปัจจุบัน เนื่องจากมีสมบัติทางเชื้อเพลิงใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และน้ำมันชีวภาพเป็นผลผลิตทาง เกษตรกรรมที่สามารถผลิตได้

น้ำมันชีวภาพคือผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการนำชีวมวล เช่น ถักน้ำตาล แกลบ เปลือก ทุเรียนหรือวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร มาผ่านกระบวนการไพโรไลซิส แต่เนื่องจากน้ำมันชีวภาพ ประกอบด้วย กรด ฟีนอลและ อัลดีไฮด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งส่งผลต่อสมบัติบางประการของน้ำมัน ชีวภาพ เช่น ค่าความเป็นกรด ค่าความหนืด และค่าความร้อนที่ยังไม่เสถียร ดังนั้นจึงต้องมีการ ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเพื่อให้สามารถใช้งานได้โดยมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

การใช้น้ำมันชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงทดแทน โดยตรงจะพบกับปัญหาความหนืดที่สูงกว่า น้ำมันดีเซล ทำให้เกิดความเสียหายในหัวฉีดและกระบอกสูบของเครื่องยนต์ ดังนั้นจึงต้องลดความ หนืดของน้ำมันชีวภาพลงเสียก่อนซึ่งสามารถทำได้โดยวิธีทางกายภาพ เช่น การให้ความร้อน หรือ การผสมน้ำมันชีวภาพกับน้ำมันปิโตรเลียมหรือตัวทำละลายอื่น นอกจากปัญหาความหนืดแล้ว

น้ำมันชีวภาพ ที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดยางเหนียวซึ่งเป็นอันตรายต่อเครื่องยนต์เช่นกัน ดังนั้นวิธีแก้ปัญหาคือที่ดีที่สุด คือการเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของน้ำมันชีวภาพ โดยการทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (transesterification reaction) กับแอลกอฮอล์โมเลกุลเล็ก เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นสารประกอบเอสเทอร์ ซึ่งมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลหมุนช้าที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในประเทศไทยนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งพบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ได้เร็วแต่จะมีผลิตภัณฑ์ที่เป็นสบู่เกิดขึ้น และทำให้แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ยากจึงไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้จากปัญหาเหล่านี้ทำให้ปัจจุบันหลายงานวิจัยสนใจศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันมีด้วยกันหลายชนิด ได้แก่ สารประกอบโลหะ เช่น CaO และ MgO จากงานวิจัยของ Yan *et al.* (2008) ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 58 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์น้อยกว่าร้อยละ 5 จึงมีการปรับปรุงความว่องไวให้สูงขึ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/MgO เตรียมด้วยวิธีฝังตัวแบบเปียก (incipient wetness impregnation) ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 92 และงานวิจัยของ Yan *et al.* (2009b) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของแคลเซียมเพียงอย่างเดียว ซึ่งได้เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 96 จากงานวิจัยของ ปรากฏสินันท์ (2550) ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันในเมล็ดปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดเบสของเกลือในเตรตโลหะ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 5 ชนิด ได้แก่ CaO-MgO, CaO-BaO, CaO-ZnO, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO มีความเหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดปาล์มสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 30 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้เมทิลเอสเทอร์สูงสุดร้อยละ 94.8

อีกแนวทางหนึ่งในการลดปัญหาต่างๆ ที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ว่าจะเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ผลได้ผลิตภัณฑ์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา คือ การใช้แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับน้ำมันโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤต (supercritical condition) โดยของไหลที่

ภาวะดังกล่าวเรียกว่าของไหลภาวะเหนือวิกฤต (supercritical fluid, SCF) ซึ่งจะมีสมบัติอยู่ระหว่าง แก๊สกับของเหลว ซึ่งพบว่าผลงานวิจัยที่อาศัยหลักการดังกล่าว สามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเอสเทอร์ ได้มากขึ้นและช่วยลดขั้นตอนการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์และทำให้เกิดของเสียจากกระบวนการ น้อยกว่า จากงานวิจัยของ Peng *et al.* (2008) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ น้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสสเกลบ ที่ภาวะวิกฤตของเอทานอลโดยใช้อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 7.80 เมกะปาสคาล และใช้อลูมินัมซิลิเกตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ากรด ฟีนอล และคีโตน ได้เปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ ส่วนแอลดีไฮด์นั้น ได้ถูกกำจัดออกไป และเมื่อทดลองที่ภาวะเหนือวิกฤตเดียวกันแต่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้น้อยกว่า และแอลดีไฮด์ก็ไม่ได้ถูกกำจัดออกไป และเมื่อนำน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสสเกลบที่ได้ ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพแล้วไปกลั่นพบว่ามีเปอร์เซ็นต์กาน้ำมันน้อยกว่าเมื่อเทียบกับ น้ำมันจากกลบที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ และงานวิจัยของ Peng *et al.* (2009) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสสเกลบ ที่ภาวะเหนือวิกฤต และที่ภาวะใต้วิกฤต โดยใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำการทดลองที่ อุณหภูมิ 243.1 องศาเซลเซียส ความดัน 6.37 เมกะปาสคาล พบว่า สารประกอบอินทรีย์ของน้ำมัน ชีวภาพดิบ ประกอบไปด้วยกรด ฟีนอล เอสเทอร์ คีโตน และอัลดีไฮด์ หลังจากทำการทดลองแล้ว ปริมาณของกรดในน้ำมันชีวภาพดิบมีปริมาณลดลง และมีปริมาณของเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น และเมื่อ ทำการเปรียบเทียบการทดลองที่ภาวะเหนือวิกฤตและภาวะใต้วิกฤตพบว่า ที่ภาวะเหนือวิกฤตให้ผล การทดลองที่มีประสิทธิภาพมากกว่าภาวะใต้วิกฤต และการใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วย ในปฏิกิริยาการแตกสารประกอบหนัก

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจนำน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส มาปรับปรุงโดยใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์โลหะออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพคือ MgO-ZnO ซึ่งยังไม่เคยศึกษามาก่อน สำหรับ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันน้ำมันชีวภาพที่ภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล เพื่อให้ได้น้ำมัน ชีวภาพที่มีคุณภาพมากขึ้น

## วัตถุประสงค์

ทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ (bio-oil) ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (transesterification) ในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ MgO-ZnO

### ขอบเขตการวิจัย

ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจากการไพโรไลซิส โดยใช้ภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอลที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 8 เมกะปาสคาล ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่สัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.1, 0.2, 0.3, 1 และ 2 เปรียบเทียบคุณภาพน้ำมัน โดยพิจารณาจากค่าความร้อน (heating value) และปริมาณเอสเทอร์ และวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันจากภาวะที่ให้ค่าความร้อนต่อกรัมชีวมวลสูงที่สุด

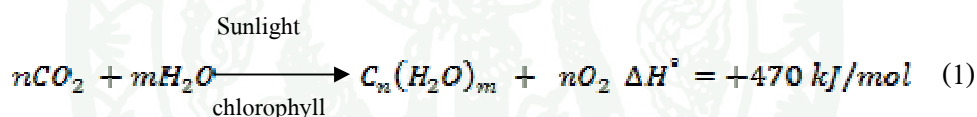
### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. นำวัตถุดิบทางการเกษตรที่ผลิตได้ภายในประเทศมาแปรรูปเป็นเชื้อเพลิง
2. ทราบภาวะที่เหมาะสมและความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ
3. ได้น้ำมันชีวภาพคุณภาพดีขึ้นและมีสมบัติใกล้เคียงน้ำมันดีเซล

## การตรวจเอกสาร

### ชีวมวล

ชีวมวล คือสารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาผลิตพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุ เหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม การเกษตร เช่น แกลบ ชานอ้อย ชังข้าวโพด เป็นต้น ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานประเภทหนึ่งคือพลังงานทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจนมาจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ การสังเคราะห์แสงของพืชจะเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำไปเป็นสารอินทรีย์ต่างๆ ที่สามารถเผาไหม้ได้ องค์ประกอบที่จำเป็นสำหรับกระบวนการนี้ คือ คลอโรฟิลล์ และแสงอาทิตย์ โดยคลอโรฟิลล์ที่มีอยู่ในพืชสีเขียวจะดูดซับพลังงานแสงอาทิตย์เพื่อทำให้เกิดการสังเคราะห์แสงขึ้น ปฏิกิริยาทางเคมีต่างๆ ที่เกี่ยวข้องแสดงในสมการที่ 1 (Probststein and Hicks, 1982)



$C_n(H_2O)_m$  แสดงถึงสารประกอบอินทรีย์จำพวกคาร์โบไฮเดรตและสารอื่นๆ ที่สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยา คาร์โบไฮเดรตประมาณหนึ่งในสี่จากการสังเคราะห์แสงจะถูกออกซิไดซ์ต่อด้วยกระบวนการผันกลับได้ของการหายใจในพืชเพื่อให้พลังงานสำหรับการเจริญเติบโต โดยส่วนที่เหลือจะสะสมไว้

### 1. ส่วนประกอบของชีวมวล

องค์ประกอบของชีวมวลหรือสสารทั่วไป แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก คือ

#### 1.1 ความชื้น (Moisture)

ความชื้นหมายถึงปริมาณน้ำที่มีอยู่ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีความชื้นค่อนข้างสูงเพราะเป็นผลิตผลทางการเกษตร ถ้าต้องการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงานโดยการเผาไหม้ ชีวมวลควรมีความชื้นไม่เกินร้อยละ 50

## 1.2 ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance)

ส่วนที่เผาไหม้ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ สารระเหย (volatile matter) และคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) สารระเหย คือส่วนที่ลุกเผาไหม้ง่าย สลายตัวเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศ ดังนั้นชีวมวลที่มีค่าสารระเหยสูงแสดงว่าติดไฟได้ง่าย ส่วนคาร์บอนคงตัวเป็นของแข็งที่เป็นคาร์บอนที่เหลืออยู่

## 1.3 จีเถ้า (Ash)

จีเถ้าคือส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีจีเถ้าประมาณร้อยละ 1-3 ยกเว้นแกลบและฟางข้าวจะมีสัดส่วนจีเถ้าประมาณร้อยละ 10-20 ซึ่งจะมีปัญหาการเผาไหม้และกำจัดพอสมควร

## ข้าวโพด

### 1. ข้อมูลทั่วไป

ข้าวโพด (ชื่อวิทยาศาสตร์: Zea Mays Linn) ชื่ออื่นๆ ข้าวสาลี สาลี (เหนื่อ) คง (กระบี่) โปด (ใต้) บือเคสะ (กะเหรี่ยง - แม่ฮ่องสอน) เป็นพืชตระกูลเดียวกับหญ้ามีลำต้นสูง โดยเฉลี่ย 2.2 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของลำต้น 0.5 - 2.0 นิ้ว เมล็ดจากฝักใช้ป็นอาหารคนและสัตว์

### 2. ลักษณะทางพฤกษศาสตร์

ข้าวโพดเป็นพืชจำพวกหญ้า มีลำต้นตั้งตรงแข็งแรง เนื้อภายในฟ้ามคล้ายฟองน้ำสูงประมาณ 1.4 เมตร ใบจะเป็นเส้นตรงปลายแหลม ยาวประมาณ 30 - 100 เซนติเมตร เส้นกลางของใบจะเห็นได้ชัด ตรงขอบใบมีขนอ่อนๆ ดอกตัวผู้และดอกตัวเมียอยู่ในต้นเดียวกัน ช่อดอกตัวผู้อยู่ส่วนยอดของลำต้น ช่อดอกตัวเมียอยู่ต่ำลงมาอยู่ระหว่างกาบของใบ และลำต้นฝักเกิดจากดอกตัวเมียที่เจริญเติบโตแล้ว ฝักอ่อนจะมีสีเขียว พอแก่เป็นสีน้ำตาล

### 3. ถิ่นกำเนิด

ได้มีการขุดพบซังข้าวโพด และซากของต้นข้าวโพดที่ใกล้แม่น้ำในนิวเม็กซิโก (แถบอเมริกาใต้) และปัจจุบันนิยมปลูกแพร่หลายในแถบอเมริกา แคนาดา สามารถปลูกได้ในสภาพที่ภูมิอากาศแตกต่างกันมาก ๆ เป็นแหล่งอาหารที่สำคัญของสัตว์ เพราะสามารถนำมาเลี้ยงสัตว์ได้ทั้งต้น ใบ และเมล็ด

### 4. ชนิดของข้าวโพด

โดยทั่วไปข้าวโพดจัดออกเป็น 5 กลุ่ม คือ

4.1 ข้าวโพดเลี้ยงสัตว์หรือข้าวโพดไร่ (Field Corn) ที่รู้จักในปัจจุบันเช่นข้าวโพดหัวบวม (Dent Corn) และข้าวโพดหัวแข็ง (Fint Corn) ซึ่งเป็นการเรียกตามลักษณะเมล็ด ข้าวโพดหัวบวมหรือหัวบวม ข้าวโพดชนิดนี้เมื่อเมล็ดแห้งแล้ว ตรงส่วนหัวบนสุดจะมีรอยบวมลงไป ซึ่งเป็นส่วนของแป้งสีขาว ข้าวโพดชนิดนี้สำคัญมากและนิยมปลูกกันมากในประเทศสหรัฐอเมริกาโดยเฉพาะทางแถบคอร์เนลล์ สีของเมล็ดมีตั้งแต่ขาวไปจนถึงเหลือง เนื่องจากหลายสายพันธุ์มีโปรตีนน้อยกว่าพวกข้าวโพดหัวแข็ง ข้าวโพดหัวแข็ง ข้าวโพดพันธุ์นี้ส่วนบนสุดของเมล็ดมักมีสีเหลืองจัดและเมื่อแห้งจะแข็งมาก ภายในเมล็ดมีสารที่ทำให้ข้าวโพดมีสีเหลืองจัด เป็นสารให้สีที่ชื่อ คริปโตแซนทีน (Cruptoxanthin) สารนี้เมื่อสัตว์ได้รับร่างกายสัตว์จะเปลี่ยนสารนี้ให้เป็นวิตามินเอ นอกจากนี้สารนี้ยังช่วยให้ไข่แดงมีสีแดงเข้ม ช่วยให้ไก่มีผิวหนัง ปาก เนื้อ และแข้งมีสีเหลืองเข้มขึ้น เป็นที่นิยมของตลาดโดยเฉพาะแถบอเมริกา ส่วนอังกฤษนั้นนิยมใช้ข้าวโพดขาว

4.2 ข้าวโพดหวาน (Sweet Corn) เป็นข้าวโพดที่คนใช้รับประทาน ไม่มีการแปรรูป เมล็ดมักจะใสและเหนียวเมื่อแก่เต็มที่ เพราะมีน้ำตาลมาก ก่อนที่จะสุกจะมีรสหวานมากกว่าชนิดอื่นๆจึงเรียกข้าวโพดหวานมีหลายสายพันธุ์

4.3 ข้าวโพดคั่ว (Pop Corn) เป็นข้าวโพดที่คนใช้รับประทาน ไม่มีการแปรรูป เมล็ดค่อนข้างแข็ง สีดี และขนาดแตกต่างกัน สำหรับต่างประเทศ ถ้าเมล็ดมีลักษณะแหลมเรียกว่าข้าวโพดข้าว(Rice Corn) ถ้าเมล็ดกลม เรียกว่า ข้าวโพดไข่มุก (Pearl Corn)

4.4 ข้าวโพดแป้ง (Flour Corn) เมล็ดมีสีหลายชนิด เช่น ขาว (เช่น ๆ หรือปนเหลืองนิด ๆ) หรือสีน้ำเงินคล้ำหรือมีทั้งสีขาวและสีน้ำเงินคล้ำ ในฝักเดียวกันเนื่องจากกลายพันธุ์พวกที่มีเมล็ดสีคล้ำและพวกกลายพันธุ์เรียกว่าข้าวโพดอินเดียนแดง (Squaw Corn) หรือเรียกได้อีกชื่อว่า ข้าวโพดพันธุ์พื้นเมือง (Native Corn)

4.5 ข้าวโพดเทียน (Waxy Corn) เป็นข้าวโพดที่คนใช้รับประทาน จะมีแป้งที่มีลักษณะเฉพาะคือ นุ่มเหนียว เพราะในเนื้อแป้งจะประกอบด้วยแป้งพวกแอมมิโลเปคติน (Amylopectin) ส่วนข้าวโพดอื่น ๆ มีแป้งแอมมิโลส (Amylose) ประกอบด้วย จึงทำให้แป้งค่อนข้างแข็ง ข้าวโพดที่ใช้เลี้ยงสัตว์ในประเทศไทยมีหลายพันธุ์ ที่นิยมปลูกในประเทศไทยได้แก่ พันธุ์แก้วมรกต พืช 12 (Rep.1) แก้วมรกต พืช 12 (Rep.2) พืช 5 ข้าวโพดเหนียว และ โอเปค-2 มีเมล็ด ตั้งแต่สีขาว สีเหลือง ไปจนถึงสีแดง ขนาดของเมล็ดขึ้นอยู่กับพันธุ์ โดยทั่วไปจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 0.5 - 0.8 เซนติเมตร ก่อนนำมาเลี้ยงสัตว์จึงต้องบดก่อนเพื่อช่วยให้การย่อยและการผสมได้ผลดีขึ้น ที่บดแล้วจะมีขนาดประมาณ 1 - 8 มิลลิเมตร

## 5. องค์ประกอบทางกายภาพของซังข้าวโพด

ร้อยละองค์ประกอบของธาตุจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer ของชีวมวลซังข้าวโพด ประกอบด้วย ธาตุคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) ออกซิเจน (O) และซัลเฟอร์ (S) รวมถึงค่าพลังงานความร้อน และสูตรอย่างง่าย พบว่าซังข้าวโพดมี C 46.43%, H 6.00%, N 1.10%, S 0.10% และ O 46.38% โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณซัลเฟอร์ค่อนข้างต่ำ และมีออกซิเจนสูง อัตราส่วนของ H/C ของซังข้าวโพดมีค่าเท่ากับ 1.55 องค์ประกอบทางเคมีโดยเฉลี่ยของสารชีวมวลของซังข้าวโพด สามารถแสดงเป็นสูตรอย่างง่ายได้ดังนี้ คือ  $CH_{1.55}O_{0.75}N_{0.02}$  ส่วนค่าพลังงานความร้อน ซังข้าวโพด 17.47 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ดังแสดงในตารางที่ 1 ทำให้เห็นว่าชีวมวลนี้เมื่อนำมาผลิตน้ำมันชีวภาพ ได้น้ำมันชีวภาพที่มีออกซิเจนสูงด้วยไม่เหมาะที่จะใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่ง ในบางงานวิจัยนำน้ำมันมาใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อเตรียมไบโอดีเซล โดยนำมาทำปฏิกิริยากับเมทานอล และ โพรเพน ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (Cao *et al.*, 2005)

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียด ของชีวมวลซังข้าวโพด

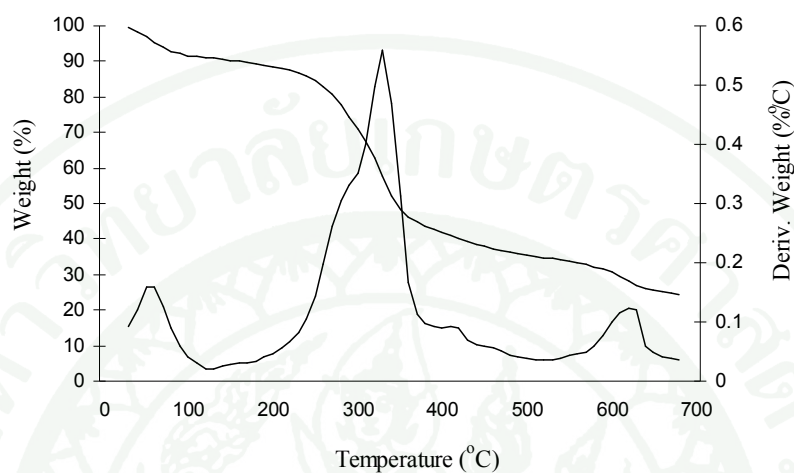
Ultimate analysis (wt%)	Corn Cob
C	46.43
H	6.00
N	1.10
S	0.10
O (diff.)	46.38
H/C molar ratio	1.55
O/C molar ratio	0.75
Empirical formula	$\text{CH}_{1.55}\text{O}_{0.75}\text{N}_{0.02}$
Heating value (MJ/kg)	17.47

ที่มา: วรदान์ (2551)

วรदान์ (2551) ศึกษาการสลายตัวของสารด้วยความร้อนด้วยเครื่อง TGA เพื่อทราบช่วงอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของซังข้าวโพดซึ่งทำให้ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการไพโรไลซิส ผลการวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวด้วยเครื่อง TGA โดยสารชีวมวลส่วนใหญ่ที่มีเฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบเกิดการสลายที่อุณหภูมิ 220-350 องศาเซลเซียส เซลลูโลสสลายตัวที่อุณหภูมิ 325-375 องศาเซลเซียส และลิกนินสลายตัวที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส (Uzun et al., 2007)

ภาพที่ 1 แสดงถึงการสลายตัวของสารด้วยความร้อนด้วยเครื่อง TGA ของซังข้าวโพด จากงานวิจัยของ วรदान์ (2551) พบว่าการสลายตัวในช่วงเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องถึง 100 องศาเซลเซียส เป็นการระเหยของน้ำซึ่งบอกถึงปริมาณความชื้นที่มีอยู่ในวัตถุดิบ มีค่าประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือค่อยลดลงอย่างช้าจนถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และลดลงอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส เมื่อถึงอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือลดลงอย่างช้าจนกระทั่งคงที่เหลือกากของแข็งประมาณ 24 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และได้ทำการศึกษาไพโรไลซิสซังข้าวโพดที่อุณหภูมิ 300-550 องศาเซลเซียส พบว่าได้ผลได้

ของเหลวสูงที่สุดที่ 400 องศาเซลเซียส งานวิจัยนี้จึงศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสที่ 400 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 1 เปร้เซ็นต้นน้ำหนักของซังข้าวโพดที่เหลือจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ที่มา: วรดาณ (2551)

## 6. หลักการแปรรูปชีวมวล

เมื่อพิจารณาถึงคุณสมบัติของพวกชีวมวลจะเห็นได้ว่า ชีวมวลสามารถที่จะแปรรูปไปเป็นเชื้อเพลิงสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการต่างๆ ซึ่งอาจเป็นกระบวนการทางชีวภาพหรือกระบวนการทางเคมีความร้อน

การแปรรูปชีวมวลให้เป็นแหล่งพลังงานที่มีประสิทธิภาพ กระทำได้โดยใช้เทคโนโลยีการแปรรูปทางความร้อน ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการ คือ ไพโรไลซิส (pyrolysis) แก๊สซิฟิเคชัน (gasification) และการเผาไหม้ (combustion)

## กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis)

ไพโรไลซิสหรือการกลั่นสลาย (destructive distillation) เป็นกระบวนการสลายตัวทางความร้อน (thermal degradation) ที่ไม่สมบูรณ์ในภาวะที่ไม่มีออกซิเจน (ไม่มีการเติมน้ำไฮโดรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ในปฏิกิริยา) ที่มีการถ่ายเทความร้อนโดยทางอ้อม ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของแข็งคือขาร์ ของเหลวที่ควบแน่นได้ ทาร์และแก๊ส

ปฏิกิริยาไพโรไลซิสต้องการความร้อนทั้งทางตรงจากการออกซิเดชันเพียงบางส่วน หรือจากปฏิกิริยาอื่นๆที่เกิดขึ้นภายในปฏิกิริยา และทางอ้อม ซึ่งในปัจจุบันการสลายตัวทางความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนน้อย หรือในที่มีการถ่ายเทความร้อนให้เกิดไพโรไลซิสโดยตรงจากการเผาไหม้บางส่วน of ขาร์และแก๊ส เรียกว่าเป็นกระบวนการไพโรไลซิส

การไพโรไลซิสแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ การไพโรไลซิสแบบช้าและแบบเร็ว การไพโรไลซิสแบบช้าจะเกิดสมดุลในบริเวณช่วงแคบ โดยอัตราการให้ความร้อนจะช้าพอที่จะทำให้เกิดความสมดุลตามอุณหภูมิ

### 1. ผลกระทบของตัวแปรต่างๆต่อการไพโรไลซิส

การไพโรไลซิสส่วนใหญ่จะสนใจถึงอัตราและปริมาณของสารระเหยที่ได้ขึ้นอยู่กับภาวะในการทดลอง โดยตัวแปรทางเคมีที่สำคัญคือธาตุองค์ประกอบของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในชีวมวลที่มีสมบัติแตกต่างกันไป นอกจากนี้ตัวแปรพื้นฐานทางกายภาพที่สำคัญได้แก่ อุณหภูมิ เวลา อัตราการให้ความร้อนซึ่งตัวแปรเหล่านี้มีผลกระทบต่อ การไพโรไลซิสดังนี้

#### 1.1 องค์ประกอบของชีวมวล

ชีวมวลเป็นวัสดุซับซ้อนไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งจะมีโครงสร้างและองค์ประกอบแตกต่างกันไปตามส่วนต่างๆและชนิดของพืชนั้น สารเหล่านี้แต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติทางความร้อนและก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ต่างกันไป โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส จะมีการแตกตัวของพอลิแซคคาไรด์ (polysaccharide) ที่สายเชื่อมกลูโคสิดิก (glucosidic linkage) ทำให้ได้น้ำมัน

ทาร์ที่ประกอบด้วยอนุพันธ์ของแอนไฮโดรซูการ์ (anhydrosugar) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และซาร์ จำนวนเล็กน้อย ในขณะที่ลิกนินส่วนใหญ่จะควบแน่นเป็นซาร์และสารประกอบฟีนอลบางส่วน

ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของชีวมวลจะเป็นสิ่งกีดขวางการใช้ประโยชน์ทางเคมี เนื่องจากสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแต่ละองค์ประกอบจะได้น้อย ซึ่งจะมีผลกระทบต่อปริมาณซาร์และเชื้อเพลิงอื่นๆที่ได้จากการไพโรไลซิสโดยตรง

### 1.2 อุณหภูมิในการไพโรไลซิส

ช่วงอุณหภูมิของการไพโรไลซิสจะมีผลกระทบต่อทั้งปริมาณ และองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้โดยการไพโรไลซิสแบ่งได้เป็น 3 ชั้นคือ ชั้นแรกที่อุณหภูมิระหว่าง 200-300 องศาเซลเซียส จะมีการปลดปล่อยสารระเหยเล็กน้อย และแก๊สที่ประกอบด้วยออกไซด์ของคาร์บอน และน้ำเป็นส่วนใหญ่ ชั้นที่สองอุณหภูมิระหว่าง 300-500 องศาเซลเซียส จะมีการสลายตัวที่ปล่อยสารระเหยออกมาประมาณสามในสี่ของสารระเหยทั้งหมด ชั้นที่สาม อุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส จะมีการไต่แก๊สออกอีกเป็นครั้งที่สองพร้อมกับมีการเปลี่ยนแปลงของซาร์รวมไปถึงการปลดปล่อยแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ซึ่งส่วนใหญ่เป็นพวกไฮโดรเจน

### 1.3 อัตราการให้ความร้อน

ผลกระทบของอัตราการให้ความร้อนเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อปริมาณและองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้จากการไพโรไลซิส แต่เดิมสถานะในการให้ความร้อนถูกแบ่งได้ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียสต่อวินาที ซึ่งเป็นช่วงที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยสารระเหยออกอย่างรวดเร็ว ดังนั้นอัตราการให้ความร้อนต่ำจะถูกนิยามให้มีผลต่างของอุณหภูมิเท่ากับหรือน้อยกว่าค่าที่กำหนด และโดยทั่วไปอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะมีผลต่างของอุณหภูมิมากกว่า 1,000-10,000 องศาเซลเซียสต่อวินาที

## 2. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

เมื่อชีวมวลผ่านกระบวนการไพโรไลซิส จะมีการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยไปของน้ำและสารระเหยรวมทั้งแก๊สต่างๆที่เกิดขึ้นด้วย องค์ประกอบของสารอินทรีย์และอนินทรีย์

เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งด้านกายภาพและเคมี ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลรวมของการสลายตัวของ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟและเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้มี 3 ประเภทคือ

### 2.1 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนฟทาลีน แอนทราซีน และสารประกอบไซยาโนเจน แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเชื้อเพลิงไร้ควัน เพื่อใช้ในบ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือกลางได้ดี เช่น เป็นเชื้อเพลิงให้หม้อน้ำไอน้ำ การเผาอิฐ การอบแห้งผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร โรงงานผลิตหินปูนและซีเมนต์ หรือใช้ในโรงงานถลุงเหล็กและทองแดง เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันจากพวกสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

### 2.2 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ประกอบด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำ อีกส่วนหนึ่งจะเป็นน้ำมันทาร์ องค์ประกอบของน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน ที่มีโครงสร้างส่วนมากเป็นพวกวงแหวนแนฟทาลีนเชื่อมด้วยหมู่เอทิลีน โมเลกุลของน้ำมันทาร์มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่ C5-C6 ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่างๆ

### 2.3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

เป็นของผสมระหว่างแก๊สอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ คาร์บอนมอนนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและแอมโมเนีย ส่วนแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ มีเทน อีเทน เอทิลีน เป็นต้น โดยแก๊สส่วนใหญ่จะเป็นแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนนอกไซด์และมีเทน นอกจากนี้ยังมีแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และแอมโมเนียในปริมาณเล็กน้อย

## ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

การปรับปรุงคุณภาพด้วยกระบวนการต่างๆ ทำให้เชื้อเพลิงที่ได้มีสมบัติคล้ายกับน้ำมันดีเซลบางส่วน สำหรับวิธีการที่สามารถทำได้เชื้อเพลิงทดแทนจากน้ำมันพืชที่มีสมบัติตรงกับค่าที่กำหนดไว้ในมาตรฐานมากที่สุด คือ การนำน้ำมันพืชมาผลิตเป็นไบโอดีเซล โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าว เรียกว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification reaction) มีความหมายในเชิงเคมี คือ ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนหมู่แอลคอกซิล (alkoxyl group, RO-) ของเอสเทอร์ด้วยแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลเล็กกว่า หรืออาจเรียกว่า ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยแอลกอฮอล์ (alcoholysis reaction) ดังสมการที่ 2



ปฏิกิริยานี้ใช้เตรียมเอสเทอร์ในกรณีที่ไม่สามารถเตรียมได้ด้วยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification reaction) โดยตรงได้ จึงถูกนำมาใช้เตรียมเอสเทอร์ของกรดไขมันของน้ำมันพืชเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนตามสมการที่ 2 โดยหมู่ R, R' และ R'' เป็นกรดไขมันในน้ำมันพืชซึ่งแตกต่างกันตามชนิดของน้ำมันพืช สำหรับแอลกอฮอล์ที่สามารถใช้ได้จะมีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 1 ถึง 8 อะตอม แต่ส่วนมากจะเป็นเมทานอลและเอทานอล เมทานอลมีข้อได้เปรียบเรื่องราคาและการทำปฏิกิริยาเนื่องจากมีขนาดเล็กที่สุด ส่วนเอทานอลได้เปรียบที่สามารถผลิตได้จาก การเกษตร และย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ ประกอบกับมีอันตรายน้อยกว่าเมทานอล

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดขึ้นได้ดีเมื่อมีแอลกอฮอล์มากเกินไปและสามารถเกิดขึ้นได้ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิไม่สูงกว่าจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ แต่ที่ศึกษากันมาก 3 ชนิด คือ กรด เบส และเอนไซม์ นอกจากนี้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันยังเกิดขึ้นได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดันและอุณหภูมิจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้

## 1. กระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

### 1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแรกที่มีการศึกษาได้แก่ กรด  $H_2SO_4$  ผลการศึกษาพบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่สูงมาก (>99%) ที่อัตราส่วนโดยมวลของน้ำมันพืชต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1 ต่อ 30 สำหรับแอลกอฮอล์ 3 ชนิด ข้อมูลแสดงดังตารางที่ 2

จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานมาก จึงได้มีการพัฒนาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นแทน

ตารางที่ 2 ภาวะการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด

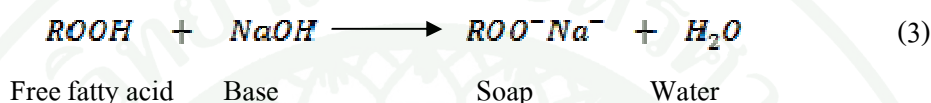
Acidic catalyst	Alcohol	Temperature (°C)	Reaction Time (h)
1% $H_2SO_4$	Methanol	50	50
1% $H_2SO_4$	Ethanol	78	18
1% $H_2SO_4$	Butanol	117	3

ที่มา: Sercheli *et al.* (1998)

### 1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดมาก และได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ต่ำกว่าเพียงเล็กน้อยในตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดแรก ดังแสดงในตารางที่ 3 คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และ โซเดียมเมทอกไซด์ ( $CH_3ONa$ ) ซึ่งถือเป็นเบสแก่ และมีความเฉพาะเจาะจงในการทำปฏิกิริยา (selectivity) ต่ำทำให้เกิดปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน (saponification reaction) หรือปฏิกิริยาการเปลี่ยนเป็นสบู่ขึ้น ซึ่งทำให้เกิดปัญหาในขั้นตอนการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ เนื่องจากการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก นิยมใช้น้ำล้างซึ่งสบู่จะทำให้การแยกชั้นใช้เวลานาน

การเปลี่ยนเป็นสบู่สำหรับเบสไฮดรอกไซด์เริ่มจาก ปฏิกิริยาระหว่างเบสและกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชดังสมการที่ 3 ทำให้ได้สบู่และน้ำ จากนั้นน้ำจะเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis reaction) กับน้ำมันพืช ซึ่งคล้ายกับปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยแอลกอฮอล์ในสมการที่ 2 แต่น้ำสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าเนื่องจากขนาดโมเลกุลเล็กกว่า ซึ่งทำให้ได้กรดไขมันอิสระกลับมาทำปฏิกิริยากับเบสและเกิดเป็นสบู่อีกครั้ง นอกจากนี้จะเห็นว่าการเปลี่ยนเป็นสบู่ทำให้ความเข้มข้นของเบสลดลงอีกด้วย

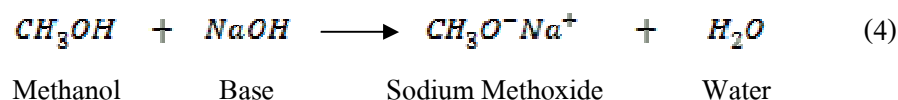


ตารางที่ 3 ภาวะและผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบส

Basic catalyst	Alcohol	Oil: Alcohol (mol:mol)	Temperature (°C)	Reaction Time (h)	% Yield
1% NaOH	Methanol and Ethanol	1:3 – 1:6	< 65 and < 78	0.5 - 1	> 98
0.5% CH <sub>3</sub> ONa	Methanol	1:3 – 1:6	< 65	0.5 -1	> 98
1 – 3% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Methanol	1:3	70	1	84 – 92.4
1 – 3% MTBD	Methanol	1:3	70	1	47
1 – 3% TBD	Methanol	1:3	70	1	89 - 93

ที่มา: Sercheli *et al.* (1998)

นอกจากน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแล้ว น้ำที่ปนเปื้อนมากับน้ำมันพืชและแอลกอฮอล์สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำได้ รวมถึงน้ำที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการละลายเบสในแอลกอฮอล์ก่อนผสมกับน้ำมันพืช ดังแสดงในสมการที่ 4



จากที่กล่าวมาทั้งหมดจะเห็นว่าทำให้ระบบปราศจากน้ำจะช่วยป้องกันการเกิดสบูได้ อย่างไรก็ตามการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถหลีกเลี่ยงน้ำที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนการละลายตัวเร่งปฏิกิริยา

### 1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์

เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเฉพาะเจาะจงในการทำปฏิกิริยาสูงถึงแม้มีน้ำอยู่ในสารตั้งต้นปัญหาการเกิดสบูจะไม่เกิดขึ้น เอนไซม์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือเอนไซม์ไลเปส ซึ่งมีหลายชนิดตามสายพันธุ์ของจุลินทรีย์ที่ทำการสกัดเอนไซม์ดังกล่าวมาได้ ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ภาวะและผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์

Lipase	Process operation		Methylester	Reaction
	Batch	Continuous	Yield %wt	time (hours)
<i>C. antracatica</i> (Novozym435)	/	/	87 – 98	3.2 - 48
<i>C. rugosa</i> , <i>P. Cepcia</i> , <i>P. fluorescense</i>	/		80 – 100	80 – 90
<i>R. Oryzae</i> (F-AP15)	/		80 – 90	70.0
<i>R. Oryzae</i> (1F04897)	/		70 – 90	72.0

ที่มา: Fukada *et al.* (2001)

จากตารางที่ 4 ไลเปสสองชนิดแรกจะตัดพันธะของไตรกลีเซอไรด์ทั้งสามตำแหน่ง ซึ่งเรียกว่า extracellular lipase สำหรับสองชนิดหลังจะไม่ตัดพันธะตรงกลาง เรียกว่า intracellular lipase ซึ่งการใช้เอนไซม์เร่งปฏิกิริยาแม้ว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่ากรดและเบสมาก แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ยังเป็นที่สนใจ เนื่องจากไม่เกิดสบูและไม่ต้องแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกทำให้เกิดของเสียจากกระบวนการน้อยกว่าการใช้กรดหรือเบส อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ต้องการฟื้นฟูสภาพเพื่อให้มีประสิทธิภาพใกล้เคียงค่าเริ่มต้นเมื่อมีการใช้เป็นเวลานาน เนื่องจาก

แอลกอฮอล์สามารถทำให้โปรตีนในเอนไซม์เสื่อมสภาพ นอกจากนี้ยังพบว่ากลีเซอรอลยังเป็นสารยับยั้งการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีสูตร โครงสร้างคล้ายกับแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นสารตั้งต้น

#### 1.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างกับสารตั้งต้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จะเกิดการรวมตัวกับสารตั้งต้น ทำให้ไม่มีไอออนบวกซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดสบูละลายเจือปนอยู่ในระบบ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ยังสามารถนำมารองหรือตกตะกอนแยกออกจากปฏิกิริยาได้โดยง่ายเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกซึ่งถือเป็นข้อได้เปรียบที่เหนือกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น และโดยทั่วไปแล้วมักนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสสำหรับเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมากกว่าเนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่า เบสมีความว่องไวในปฏิกิริยามากกว่าและใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่ง่ายกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสยังคงมีความหลากหลายให้เลือกใช้งาน ได้น้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด

#### 2. กระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเกิดขึ้นได้เองในสภาวะเหนือวิกฤต (supercritical condition) ของแอลกอฮอล์โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่กลไกการเกิดปฏิกิริยายังไม่เป็นที่เข้าใจอย่างชัดเจน ซึ่งปัจจุบันแอลกอฮอล์ที่มีรายงานว่าสามารถเกิดปฏิกิริยากับน้ำมันพืชได้คือ เมทานอล (methanol) เอทานอล (ethanol) 1-โพรพานอล (1-propanol) 1-บิวทานอล (1-butanol) และ 1-ออกทานอล (1-octanol) ซึ่งได้ผลสรุปว่าการเพิ่มอุณหภูมิและปริมาณแอลกอฮอล์จะช่วยให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่สูงขึ้นในเวลาอันสั้น ส่วนปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระไม่มีผลต่อผลได้ ซึ่งแตกต่างจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่กล่าวมาแล้ว นอกจากนี้กลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการนี้จะบริสุทธิ์กว่ากระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3. การเปรียบเทียบกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากที่กล่าวมาทั้งหมดจะเห็นว่ากระบวนการที่ใช้หรือไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างมีข้อดีและข้อเสียที่ต่างกัน ซึ่งสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 5

## ตารางที่ 5 การเปรียบเทียบกระบวนการที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

	Catalytic Process	Non-Catalytic Process
Yield (After Purification)	High	Higher
Reaction Condition	0.1 MPa, 30 – 65°C	>8.09 MPa, >239.4°C
Reaction Process	Complicated	Simple
Removal for Purification	MeOH, Catalyst and Saponified Product MeOH	MeOH
By-product	Crude Glycerin	Pure Glycerin

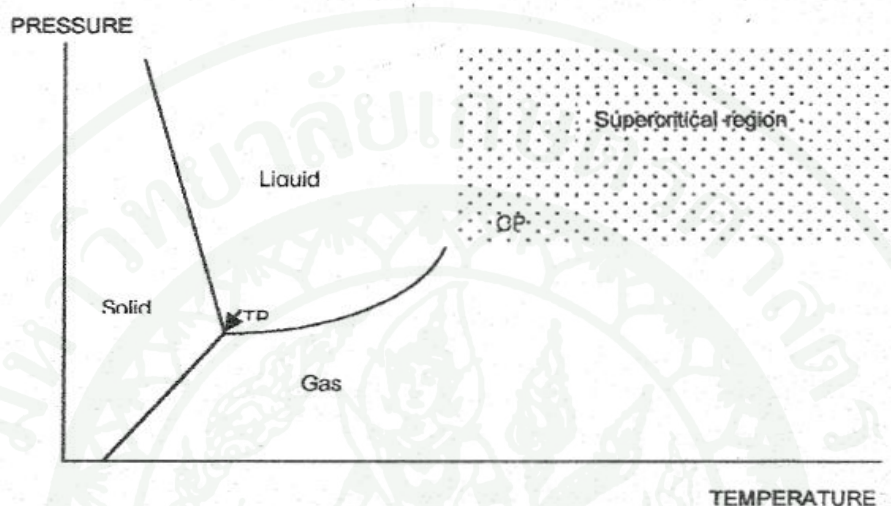
ที่มา: Saka *et al.* (2001)

แม้ว่ากระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้อุณหภูมิและความดันที่สูงกว่ากระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาก แต่กระบวนการนี้สามารถหลีกเลี่ยงปัญหาจากปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งจะช่วยลดขั้นตอนการทำผลิตภัณฑ์และผลพลอยได้ให้บริสุทธิ์ลงได้มาก

### ของไหลภาวะเหนือวิกฤต

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (supercritical fluids, SCF) หมายถึงสารใดๆ ในภาวะซึ่งจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือของเหลว ภาวะเช่นนี้สามารถอธิบายได้จาก pressure-temperature phase diagram ของสารบริสุทธิ์ใดๆ เช่น ตามภาพที่ 2 แสดงบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยมี sublimation line อยู่ระหว่างบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็งกับแก๊ส fusion line อยู่ระหว่างของแข็งกับของเหลว และ vapor pressure line (boiling line) อยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลว จุดที่อยู่ระหว่างทั้ง 3 สถานะ เรียกว่า triple point (TP) และเมื่อพิจารณาถึงแก๊สที่สามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้ซึ่งมี 2 วิธีโดยการเพิ่มความดัน หรือลดอุณหภูมิ เพื่อลดพลังงานจลน์ทำให้ระยะทางระหว่างโมเลกุลลดลงเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุด ๆ หนึ่ง โมเลกุลของแก๊สจะมีพลังงานจลน์มากแม้จะให้ความดันเท่าใด ก็ไม่สามารถทำให้แก๊สเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ อุณหภูมิสูงสุดที่แก๊สยังสามารถควบแน่นเป็นของเหลว

ได้ เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature,  $T_c$ ) และความดันที่จุดนี้เรียกว่า ความดันวิกฤต (critical pressure,  $P_c$ ) จุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิวิกฤต และความดันเท่ากับ ความดันวิกฤต เรียกว่า จุดวิกฤต (critical point, CP) ดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 เฟสไดอะแกรมของของไหลสถานะเหนือวิกฤต

ที่มา: อุทัย และ รพีพล (2536)

ที่อุณหภูมิมากกว่า อุณหภูมิวิกฤต และ ความดันมากกว่า ความดันวิกฤต สารจะอยู่ในภาวะที่มีสมบัติจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือของเหลว เรียกสารที่อยู่ในภาวะนี้ว่า ของไหลสถานะเหนือวิกฤต โดยค่าอุณหภูมิวิกฤต และความดันวิกฤตของสารต่างๆ แสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 สมบัติของสารชนิดต่างๆ

Substance	Critical Temperature (K)	Critical Pressure (MPa)	Critical Density ( $\text{g/cm}^3$ )
Carbon dioxide	304.2	7.38	0.468
Acetone	508.1	4.70	0.278
Methanol	512.6	8.09	0.272
Benzene	562.1	4.89	0.302

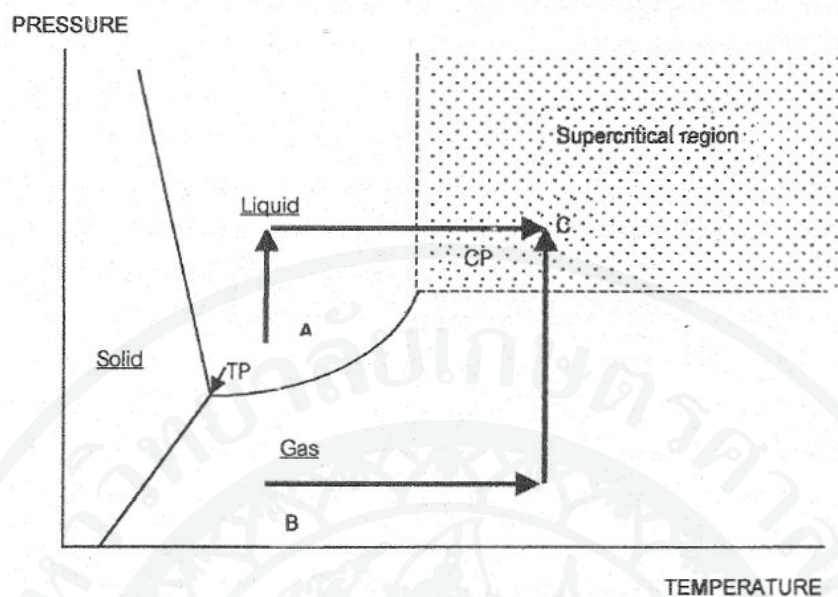
ตารางที่ 6 (ต่อ)

Substance	Critical Temperature (K)	Critical Pressure (MPa)	Critical Density (g/cm <sup>3</sup> )
Toluene	591.7	4.11	0.292
Water	647.3	22.00	0.322
Ethanol	516.0	6.40	0.276

ที่มา: อุทัย และ รพีพล (2536)

ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติอยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลว ดังแสดงในตารางที่ 7 ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีค่าใกล้เคียงกับของเหลว เมื่อนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย โมเลกุลของสารที่ต้องการจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤตเกิดอันตรกิริยา (interaction) กัน ลดพลังงานเอนทาลปี เกิดการละลายได้ดี และขณะเดียวกันของไหลภาวะเหนือวิกฤตก็มีความหนืดและการแพร่กระจายใกล้เคียงกับแก๊ส ทำให้สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลาย (solute matrix) ได้ดี ด้วยสมบัติเหล่านี้จึงนำของไหลภาวะเหนือวิกฤตมาใช้เป็นตัวทำละลายซึ่งมีข้อดีเหนือตัวทำละลายที่เป็นของเหลว คือ มีอัตราของการถ่ายโอนมวล เร็วกว่า และมีความสามารถในการทำละลาย (solvent power) ที่ดีกว่า

มีเส้นทางที่แตกต่างกัน 2 เส้นทาง ตามภาพที่ 3 ในการทำให้เป็นของไหลภาวะเหนือวิกฤตตามที่ต้องการ เส้นทางแรก คือ เริ่มต้นที่จุด A สารอยู่ในสถานะของเหลว เพิ่มความดันให้สูงกว่าความดันวิกฤตของสารนั้นที่อุณหภูมิคงที่ ต่อมาเพิ่มอุณหภูมิให้สูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของสารนั้นที่ความดันคงที่ จนกระทั่งสารนั้นเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤตที่จุด C เส้นทางที่สอง คือ เริ่มต้นที่จุด B สารนั้นอยู่ในสถานะแก๊ส ให้ความร้อนแก่สารนั้นจนกระทั่งสารนั้นมีความดันสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตที่ความดันคงที่ ต่อมาเพิ่มความดันให้สูงกว่าความดันวิกฤตของสารนั้นที่อุณหภูมิคงที่



ภาพที่ 3 เส้นทางการเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต (จุด C) จากของเหลว (จุด A) และ จากแก๊ส (จุด B)

ที่มา: อุทัย และ รพีพล (2536)

ตารางที่ 7 สมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว

State of Fluid	Density ( $\text{g/cm}^3$ )	Diffusivity ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	Viscosity ( $\text{g/cm s}$ )
<b>Gas</b>			
$P = 1 \text{ atm}, T = 15 - 30^\circ\text{C}$	$(0.6 - 2) \times 10^{-3}$	0.1 - 0.4	$(1 - 3) \times 10^{-4}$
<b>Liquid</b>			
$P = 1 \text{ atm}, T = 15 - 30^\circ\text{C}$	0.6 - 1.6	$(0.2 - 2) \times 10^{-5}$	$(0.2 - 3) \times 10^{-2}$
<b>Supercritical</b>			
$P = P_c, T = T_c$	0.2 - 0.5	$0.7 \times 10^{-3}$	$(1 - 3) \times 10^{-4}$
$P = 4P_c, T = T_c$	0.4 - 0.9	$0.2 \times 10^{-3}$	$(3 - 9) \times 10^{-4}$

ที่มา: Lague *et al.* (1994)

เหตุผลสำคัญที่ทำให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตได้รับความสนใจได้แก่ การค้นพบว่าตัวทำละลายที่ใช้ในอุตสาหกรรมเป็นอันตรายต่อสุขภาพ ทำลายสิ่งแวดล้อม และแหล่งของตัวทำละลายมีจำกัดลง

การใช้ประโยชน์จากของไหลภาวะวิกฤตในระยะแรก ค.ศ. 1930 จะมุ่งเน้นที่การนำมาใช้เป็นตัวทำละลายในงานสกัด (supercritical fluid extraction, SFE) โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม และอุตสาหกรรมอาหาร และนำมาใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) ในงานวิเคราะห์ (supercritical fluid chromatography, SFC) ครั้งแรกในปี ค.ศ. 1962

## 1 สมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

### 1.1 สมบัติการถ่ายโอน (Transport Properties)

จากการที่ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนืดต่ำและสัมประสิทธิ์การแพร่สูงทำให้สามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึง สามารถแทรกซึม (penetrate) เข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลายได้ดี ทำให้ตัวถูกละลายที่ละลายเข้าไปในของไหลภาวะเหนือวิกฤตกระจายออกจากบริเวณที่เกิดการสกัดไปบริเวณอื่นได้ง่าย คือมีอัตราการถ่ายโอนมวลดี ส่งผลให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤต เป็นตัวทำละลายที่ดี อย่างไรก็ตาม ความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต มีความสัมพันธ์กับปัจจัยหลายประการ เช่น อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของของไหลภาวะเหนือวิกฤต จึงต้องมีการปรับภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้สกัดสารที่ต้องการได้ดีที่สุด และมีส่วนที่ไม่ต้องการปนออกมาน้อยที่สุด อัตราเร็วของการถ่ายโอนมวล นอกจากเป็นผลโดยตรงจากความหนืดและความสามารถในการแพร่ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตแล้ว ยังขึ้นกับระยะทางการแพร่ (diffusion distance) และการขวางการแพร่ (diffusion barriers) ซึ่งเป็นปัจจัยจากโครงสร้างภายในของตัวถูกละลาย

### 1.2 ความสามารถในการทำละลาย (Solvent Power)

เป็นสมบัติเด่นประการหนึ่งของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ที่เหนือกว่าตัวทำละลายที่เป็นของเหลวทั่วไป เนื่องจากสามารถปรับให้มีความเข้มข้นได้ง่ายกว่า โดยการปรับภาวะของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ประการแรก คือ อุณหภูมิ โดยทั่วไปการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวทำ

ละลายที่เป็นของเหลว จะทำให้มีการละลายเพิ่มขึ้น แต่ในของไหลภาวะเหนือวิกฤต การเพิ่มอุณหภูมิ จะก่อให้เกิดผล 2 ประการที่ขัดแย้งกัน

### 1.2.1 เพิ่มการละลายของตัวถูกละลาย

1.2.2 ลดความหนาแน่น ทำให้โมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤตกับตัวถูกละลายอยู่ห่างกัน การละลายของตัวถูกละลายจึงลดลง

ผลรวมของผลที่ขัดแย้งกัน 2 ประการนี้ คือ ความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งข้อขัดแย้งในประการที่สอง สามารถแก้ไขได้โดยการเพิ่มความดันให้กับของไหลภาวะเหนือวิกฤต เพื่อคงสภาพความหนาแน่นให้ใกล้เคียงกับภาวะเดิมก่อนที่จะมีการเพิ่มอุณหภูมิ กล่าวโดยสรุปคือ ตัวแปรที่มีผลโดยตรงต่อความสามารถในการละลาย คือ อุณหภูมิและความหนาแน่น และความดันจะมีผลทางอ้อม โดยส่งผ่านความหนาแน่น

### 1.3 สมบัติการเลือก (Selectivity Properties)

เป็นสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ที่สามารถปรับอุณหภูมิ และความดัน เพื่อให้มีความสามารถในการทำละลาย ที่เหมาะสมเฉพาะกับสารที่ต้องการสกัดให้มีการสกัดที่มากที่สุด โดยที่มีสารที่ไม่ต้องการปนออกมาน้อยที่สุด จากการศึกษาของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติการเลือกค่อนข้างดี ยังสามารถนำมาใช้ในการสกัดแบบการสกัดลำดับส่วน (fractionated extraction) ภาวะที่ใช้จะเริ่มดันจากบริเวณจุดวิกฤต แล้วค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิและความดัน ด้วยเทคนิคนี้ สามารถสกัดแยกสารออกเป็นส่วนต่างๆ เช่น การสกัดพริกไทย แยกเป็นส่วนที่ให้รสเผ็ด และส่วนที่ให้กลิ่นหอม เป็นต้น

## 2 ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

สามารถสรุปประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตได้ ดังนี้

- ใช้เป็นตัวทำละลายในงานสกัด (supercritical fluid extraction) ทั้งงานสกัดเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์จำนวนมากๆ และที่ได้รับการพัฒนาค่อนข้างมาก คือ งานสกัดในปริมาณน้อยๆ จุดประสงค์เพื่อนำสารสกัดไปวิเคราะห์ต่อไป
- ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 1. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

Saka and Kusdiana (2001) ศึกษาการเตรียมไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล โดยกระบวนการแบบกะ (batch process) งานวิจัยนี้ใช้ปฏิกิริยาขนาด 5 มิลลิลิตร ทำจากโลหะผสม Inconel-625 โดยทำการทดลองโดยเติมน้ำมันเมล็ดเรป (rapeseed oil) และเมทานอลลงในปฏิกิริยา ซึ่งกำหนดให้อัตราส่วน โมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลคงที่เท่ากับ 1 ต่อ 42 จากนั้นปิดฝาซึ่งติดตั้ง อุปกรณ์วัดความดันและอุณหภูมิ เขย่าและจุ่มปฏิกิริยาลงในอ่างคิกหลอมเหลว (tin bath) ทันทีโดยให้ความร้อนที่ 350 หรือ 400 °C ตามเวลาที่กำหนดในช่วง 10 ถึง 240 วินาที เมื่อได้เวลาที่ต้องการแล้ว นำปฏิกิริยาจุ่มในอ่างน้ำเย็นทันทีเพื่อหยุดปฏิกิริยา หลังจากทิ้งผลิตภัณฑ์ที่ได้ให้แยกชั้นนำ ผลิตภัณฑ์ทั้งสองชั้นมาระเหยเมทานอลที่เหลือจากปฏิกิริยาออก ซึ่งผลิตภัณฑ์ชั้นบนได้เมทิลเอสเทอร์และชั้นล่างจะได้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ ผลทดลองพบว่า อัตราส่วนโดยโมล 1:45 ที่อุณหภูมิ 350°C ความดัน 19 Mpa เวลา 240 วินาที ได้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ 95 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ Saka and Kusdiana (2001) ยังได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลโดยกระบวนการแบบกะ ซึ่งศึกษาทั้งภาวะต่ำกว่าวิกฤตและเหนือวิกฤต โดยอุณหภูมิอยู่ในช่วง 200 ถึง 500°C อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันเมล็ดเรปต่อเมทานอล 1:3.5 ถึง 1:42 ใช้ปฏิกิริยาทำด้วยโลหะผสมพิเศษ Inconel-625 ขนาด 5 มิลลิลิตรเหมือนเดิม ผลการศึกษาพบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300°C และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลต่ำกว่า 1:42 ปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วน โดยโมลทำให้ร้อยละผลิตภัณฑ์สูงขึ้นตามระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยภาวะที่เหมาะสมคือที่อุณหภูมิ 350 °C มีความดันในระบบเท่ากับ 19 MPa และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลเท่ากับ 1 ต่อ 42 สำหรับการหาค่าคงที่อัตราเร็วได้กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลเป็น 1 ต่อ 42 และหาค่าคงที่อัตราเร็วโดยติดตามการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบที่ไซเมทิลเอสเทอร์ช่วงเวลาต่างๆพบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยค่าคงที่อัตราเร็วเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ

Demirbas (2002) ศึกษาการเตรียมเมทิลเอสเทอร์โดยวิธีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้น้ำมันพืช 4 ชนิด คือ น้ำมันเมล็ดฝ้าย (cotton seed) น้ำมันเมล็ดในถั่วเฮเซล (hazelnut kernel) น้ำมันเมล็ดดอกคำฝอย (safflower seed) และน้ำมันดอกทานตะวัน (sunflower seed) ในกระบวนการแบบกะด้วยปฏิกิริยาขนาด 100 มิลลิลิตร และให้ความร้อนด้วย

ไฟฟ้า ผลการทดลองพบว่า อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันพืชต่อเมทานอลที่เหมาะสมคือ 1 ต่อ 41 อุณหภูมิ 250°C เวลา 300 วินาที ได้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ 95 โดยน้ำหนัก ซึ่งจะเห็นว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมแตกต่างกับงานวิจัยของ Saka and Kusdiana (2001)

Saka *et al.* (2004) ศึกษาความว่องไวของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน กับกรดไขมัน และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันจากเมล็ดเรปที่ภาวะเหนือวิกฤตของแอลกอฮอล์ คือ เมทานอล เอทานอล 1-โพรพานอล 1-บิวทานอล และ 1-ออกทานอล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยใช้ปฏิกิริยาคู่เดียวกับงานวิจัยปี ค.ศ. 2001 พบว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันว่องไวกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช และไม่ขึ้นกับกรดไขมัน เนื่องจากกรดไขมันสามารถละลายในแอลกอฮอล์ได้ดีกว่าน้ำมันพืชจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันความว่องไวขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ ซึ่งเมทานอลมีความว่องไวสูงสุด และ 1-ออกทานอลมีความว่องไวน้อยที่สุด ทั้งนี้อาจเป็นเพราะจุดวิกฤตของแอลกอฮอล์โมเลกุลใหญ่มีค่าสูงกว่าแอลกอฮอล์โมเลกุลเล็ก ซึ่งที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 1-ออกทานอลยังอยู่ในภาวะต่ำกว่าวิกฤต

Kusdiana and Saka (2004) ศึกษาผลของปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต เปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด คือ  $H_2SO_4$  และเบส คือ NaOH พบว่าปริมาณน้ำและกรดไขมันที่สูงขึ้นไม่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล แต่จะให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดลดลง โดยปริมาณน้ำมีผลลบต่อตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรดมากกว่าเนื่องจากทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของน้ำมันพืชมากขึ้น ส่วนปริมาณกรดไขมันมีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสมากกว่าเนื่องจากกรดไขมันเกิดปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชันกับเบสเนื่องจากทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถใช้งานได้นอกจากนี้พบว่ากระบวนการภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลที่มีการเพิ่มน้ำลงไปในสารตั้งต้นร้อยละ 5-10 ช่วยให้เกิดผลิตภัณฑ์แยกชั้นเร็วขึ้น

Cao *et al.* (2005) ศึกษาการเตรียมไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันถั่วเหลืองในปฏิกิริยาแบบกะขนาด 250 มิลลิลิตร โดยใช้สารตั้งต้นเป็นน้ำมันถั่วเหลืองปริมาตร 50-70 มิลลิลิตร เมทานอลปริมาตร 60-80 มิลลิลิตร และ โพรเพน เป็นตัวทำละลายร่วมเนื่องจากน้ำมันพืชสามารถละลายได้ดีที่ภาวะเหนือวิกฤตของโพรเพน พบว่าการเติมตัวทำละลายร่วมจะทำให้สมบัติ

วิกฤตของสารผสมในระบบมีค่าลดลง ซึ่งช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้น โดยอัตราส่วนโดยโมลของโพรเพนต่อเมทานอลต้องมีค่าสูงกว่า 0.05 จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ได้ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลสูงกว่า 1 ต่อ 24 และอุณหภูมิสูงกว่า 280 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่ากระบวนการที่ไม่มีการเติมตัวทำละลายร่วมถึง 70 องศาเซลเซียส จึงส่งผลให้การใช้พลังงานในการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลเหนือวิกฤตลดลง และพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 98 เปอร์เซ็นต์

Wang and Yang (2007) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้น้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 เมกะปาสคาล ความเร็วรอบใบกวน 1000 รอบต่อนาที โดยใช้อัตราส่วนโมลน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1 ต่อ 36 พบว่าปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ภายในระยะเวลา 10 นาที

## 2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

ศิตา (2548) ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสโดยใช้วิธีการฝังตัวในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของเกลือโลหะ 3 กลุ่ม คือ เกลือไฮดรอกไซด์ เกลือคาร์บอเนตและเกลือไนเตรตของโลหะหมู่ 1 และหมู่ 2 และตัวรองรับที่มีสมบัติกรดเบสที่แตกต่างกัน ได้แก่  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $MgO$  hydrotalcite และ activated carbon พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม คือ  $Ca(NO_3)_2/Al_2O_3$  ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 93.7 เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และสามารถเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันมะพร้าวได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 91.2 เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 65:1 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากการศึกษพบว่า ออกไซด์ของโลหะหมู่ 1 สามารถละลายในตัวทำละลายเมทานอลและหลุดออกจากตัวรองรับได้

ปรางสินันท์ (2550) ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดเบสของเกลือไนเตรตโลหะ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 5 ชนิด ได้แก่  $CaO-MgO$ ,  $CaO-BaO$ ,  $CaO-ZnO$ ,  $CaO-Al_2O_3$  และ  $CaO-La_2O_3$  จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $CaO-ZnO$  มีความเหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยา

รานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยอัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn เป็น 0.25 และทำการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 30 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 94.8 และได้ทำการทดสอบการหลุดออกของ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Zn}^{2+}$  ด้วยเทคนิค XRF พบว่าไอออนทั้งสองมีการหลุดออกไปเพียง 2 และ 1.2 โดยน้ำหนักตามลำดับ

พัชรภรณ์ (2550) ได้ศึกษากระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอนในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวคืบ โดยนำน้ำมันรำข้าวคืบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงร้อยละ 11.14 มาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเดนฟอสฟอริกบนซิลิกา สามารถลดกรดไขมันอิสระลงเหลือน้อยกว่าร้อยละ 1 ที่สภาวะ อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกไซด์  $\text{Mg}(\text{Al})\text{La}$  ที่สภาวะอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ร้อยละ 7.5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ได้ไบโอดีเซลที่มีเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 100 และได้ผลิตภัณฑ์เท่ากับร้อยละ 75

Sirikulbodee (2007) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มคืบกับเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาได้แก่  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$  มีความเหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มคืบ สภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 26:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ร้อยละ 6 ปริมาณเตตระไฮดรอฟูแรนที่ใช้เป็นตัวทำละลายร่วมร้อยละ 20 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความเร็วในการกวน 600 รอบต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 81 จากการศึกษาพบว่า  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$  ที่ไม่ได้ทำการเผาจะมีบางส่วนที่ทำปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

Ngamcharusrivichai *et al.* (2008) ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มกับเมทานอล โดยใช้ออกไซด์ผสมระหว่าง Ca และ Zn โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม และทำการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ

เช่น BET XRD SEM และ TGA พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมมีขนาดอนุภาคเล็ก และมีพื้นที่ผิวสูงเมื่อเปรียบเทียบกับ CaO และ ZnO และพบว่าเมื่อรวม Ca และ Zn ช่วยลดอุณหภูมิในการแคลไซน์ลง โดยศึกษาผลกระทบที่เกิดขึ้นหลายปัจจัย เช่น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างเมทานอลกับน้ำมัน อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา และปริมาณน้ำในเมทิลเอสเทอร์ พบว่า สภาวะที่เหมาะสม โดยใช้อัตราส่วน Ca กับ Zn 0.25:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 % โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างเมทานอลกับน้ำมัน 30:1 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ให้อ้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 94 และสามารถใช้ซ้ำได้ 3 ครั้ง

Seshu *et al.* (2008) ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมระหว่างแมกนีเซียมและแลนทานัม ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่รับประทานได้และน้ำมันที่รับประทานไม่ได้ ด้วยสัดส่วนระหว่าง Mg/La ที่แตกต่างกัน โดยใช้วิธีตกตะกอนร่วมที่ค่า pH คงที่ พร้อมทั้งศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRF, XRD, XPS, CO<sub>2</sub>-TPD และ BET จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Mg/La ที่สัดส่วน 3:1 โดยน้ำหนัก สภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 0.05 กรัม อัตราส่วนโดยมวลของน้ำมันต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 20 ปริมาณน้ำมันที่ใช้คือ 1 กรัม และเมทานอล 2.5 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2.2 ชั่วโมง ให้อ้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 100

Yan *et al.* (2008a) ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/MgO ซึ่งเตรียมด้วยวิธีฝังตัวแบบเปียก โดยทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันเร้ฟกับเมทานอลพบว่า ให้อ้อยละเมทิลเอสเทอร์ 92 ที่อุณหภูมิ 64.5 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอ้อยละ 15 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโดยโมลต่อน้ำมันเป็น 18:1 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 3.5 ชั่วโมง พบว่าความว่องไวสูงกว่า CaO และ MgO เพียงอย่างเดียวและสามารถใช้ซ้ำได้ 3 ครั้ง

Yan *et al.* (2009b) ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียมและแลนทานัม สำหรับการผลิตไบโอดีเซล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของแคลเซียมเพียงอย่างเดียว จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีความเหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่ไม่ผ่านการกลั่นหรือน้ำมันพืชที่ผ่านการใช้งานแล้ว โดยอัตราส่วนโดยโมล Ca/La เป็น 3:1 สภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอ้อยละ 5 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการกลั่นเป็น 20:1 ที่อุณหภูมิ 58 องศา

เซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 94.3 สำหรับน้ำมันพืชที่ผ่านการใช้งานแล้วหรือน้ำมันปาล์มดิบ ที่มีค่าความเป็นกรดไม่เกินร้อยละ 3.6 ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 96 ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 3 ชั่วโมง

Yan *et al.* (2009c) ได้พัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลขั้นต้นคนเดียวจากน้ำมันที่ยังไม่ผ่านการกลั่นหรือน้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ออกไซด์ผสมระหว่าง Zn และ La ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยศึกษาผลกระทบที่เกิดขึ้นต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของออกไซด์ของโลหะ กรดไขมันอิสระและน้ำที่ปนอยู่ในน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาเป็นต้น จากการทดลองพบว่า อัตราส่วนโดยโมลของ Zn ต่อ La เป็น 3:1 ซึ่งสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมัน และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมัน ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 96 และสามารถใช้งานได้ 3 ครั้ง

Olutoye and Hameed (2009) ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $K_2Mg_{0.34}Zn_{1.66}O_3$  โดยสามารถสังเคราะห์ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 87 ที่สภาวะ ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 188 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง น้ำมันปาล์ม 64 กรัม เมทานอล 38 กรัม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 2.3 กรัม โดยได้ใช้หลักการพื้นผิวผลตอบ (surface response) มาใช้ในการศึกษา โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบส่วนประสมกลาง เพื่อหาค่าที่เหมาะสมที่สุด โดยศึกษา 4 ตัวแปร ได้แก่ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา สัดส่วนระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีจำนวนการทดลองทั้งหมด 27 การทดลอง

Hameed *et al.* (2009) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากน้ำมันปาล์มที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา โปแทสเซียมฟูออไรด์บนตัวรองรับ (activated carbon) และนำหลักการพื้นผิวผลตอบมาใช้ในการศึกษาเพื่อหาค่าที่เหมาะสมที่สุด โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบส่วนประสมกลางศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ได้แก่ สัดส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงไปและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยสามารถสังเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ได้ร้อยละ 80.15 ที่สภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3% โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างเมทานอลกับน้ำมัน 8.85:1 อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

Omar *et al.* (2009) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลแบบ 2 ขั้นตอน จากน้ำมันพืชที่ผ่านการใช้งานแล้วโดยในขั้นตอนแรกมีการใช้กรดเกลือเฟอริกซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการลดค่าความเป็นกรด โดยได้ใช้หลักการพื้นผิวผลตอบ มาใช้ โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบส่วนประสมกลาง ศึกษาความสัมพันธ์ของ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา เวลาในการทำปฏิกิริยาและสัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ขั้นตอนแรก สภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง สัดส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 7:1 ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 81.3

Zabeti *et al.* (2009) ได้ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และได้นำหลักการพื้นผิวผลตอบมาใช้ในการศึกษาเพื่อหาค่าที่เหมาะสมที่สุด โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบส่วนประสมกลาง โดยตัวแปรที่นำมาศึกษาได้แก่ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา สัดส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  จากการศึกษาพบว่าสามารถสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 98.64 ที่สภาวะอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 64.29 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5.97 โดยน้ำหนัก เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง สัดส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 12.14:1

Abdullah *et al.* (2009) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา K/SBA 15 ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากน้ำมันปาล์มดิบ ตัวแปรที่สนใจในการศึกษาได้แก่ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา สัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยนำหลักการพื้นผิวผลตอบมาใช้ในการศึกษาเพื่อหาค่าที่เหมาะสมที่สุด โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบส่วนประสมกลาง โดยสามารถสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้ร้อยละ 93 ที่สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 70 องศาเซลเซียส สัดส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 11.6:1

Jacobson *et al.* (2008) ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZS/Si โดยทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชที่ใช้แล้วกับเมทานอล พบว่าได้เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 98 ที่สภาวะอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 200 องศาเซลเซียส โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และสัดส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 18:1 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง

Guan *et al.* (2009) ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{K}_3\text{PO}_4$  โดยทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชที่ใช้แล้วกับเมทานอล พบว่าได้เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 97.3 ที่สภาวะอุณหภูมิในการทำ

ปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก และสัดส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 6:1 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

### 3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยใช้ภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล

Peng *et al.* (2008) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้น้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสแกลบ ที่ภาวะวิกฤตโดยใช้อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 7.80 เมกะปาสคาล และใช้อลูมินัมซิลิเกตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ากรด ฟีนอลและคีโตนได้เปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ ส่วนแอลดีไฮด์นั้นได้ถูกกำจัดออกไป และเมื่อทดลองที่ภาวะเหนือวิกฤตเดียวกันแต่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้น้อยกว่าและแอลดีไฮด์ก็ไม่ได้ถูกกำจัดออกไป และเมื่อนำน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสแกลบที่ได้ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพแล้ว ไปกลั่นพบว่ามีเปอร์เซ็นต์กากที่เหลือมีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับน้ำมันจากแกลบที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ

Peng *et al.* (2009) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสแกลบ ที่ภาวะเหนือวิกฤต และที่ภาวะใต้วิกฤต โดยใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำการทดลองที่อุณหภูมิ 243.1 องศาเซลเซียส ความดัน 6.37 เมกะปาสคาล พบว่าสารประกอบอินทรีย์ของน้ำมันชีวภาพดิบซึ่งทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีประกอบไปด้วยกรด ฟีนอล เอสเทอร์ คีโตน และอัลดีไฮด์ หลังจากทำการทดลองแล้ว ปริมาณของกรดในน้ำมันชีวภาพดิบมีปริมาณลดลง และมีปริมาณของเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น และเมื่อทำการเปรียบเทียบการทดลองที่ภาวะเหนือวิกฤตและภาวะใต้วิกฤตพบว่า ที่ภาวะเหนือวิกฤตให้ผลการทดลองที่มีประสิทธิภาพมากกว่าภาวะใต้วิกฤต โดยสามารถกำจัดสารประกอบหนักที่มีอยู่ในน้ำมันชีวภาพดิบ และการใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยในปฏิกิริยาการแตกสารประกอบหนัก

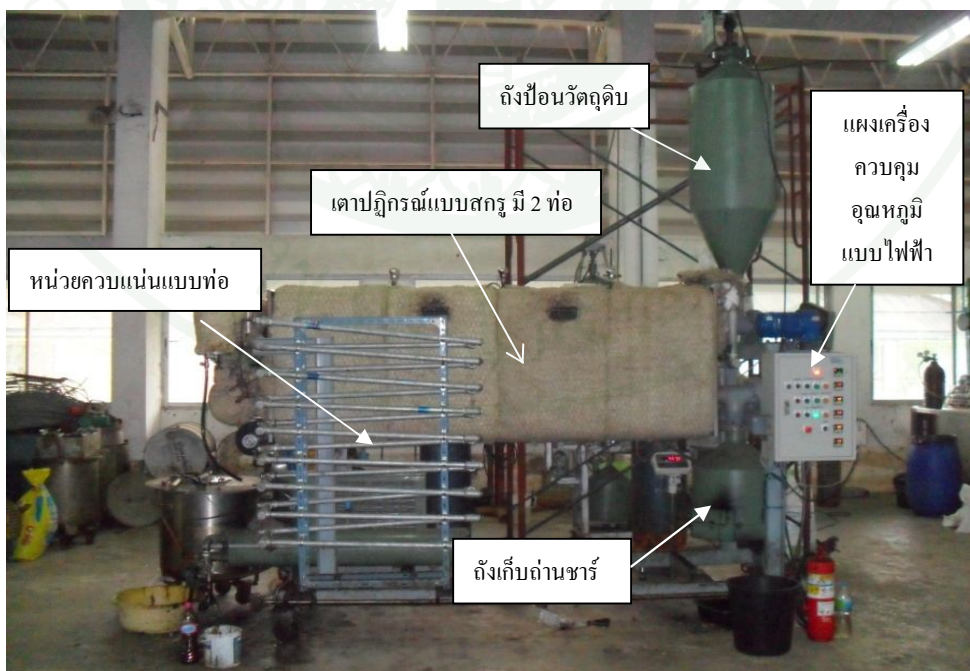
## อุปกรณ์และวิธีการ

### อุปกรณ์

#### การไฟโรไลซิส

##### ปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฟโรไลซิส

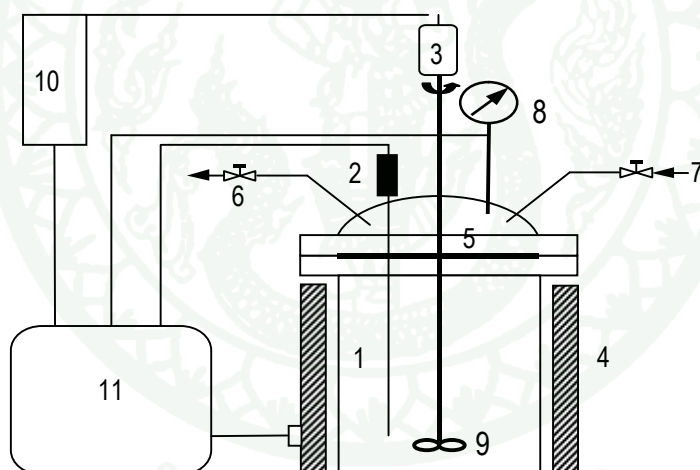
ปฏิกิริยาทำด้วยเหล็กเป็นแบบท่อยาวทรงกระบอก 2 ท่อขนานกัน ทำงานแบบต่อเนื่อง (screw feeder reactor) โดยใส่วัตถุดิบเข้าที่ถังพัก (hopper) ด้านบนของปฏิกิริยา หลังจากนั้นวัตถุดิบจะถูกป้อนเข้าปฏิกิริยาด้วยสกรูป้อน ด้านล่างของปฏิกิริยาแต่ละท่อมีท่อแก๊สแอลพีจี ตามแนวความยาวท่อปฏิกิริยาเพื่อให้ความร้อน ผนังเตาเผา มี 2 ชั้น มีอากาศคั่นกลาง ภายนอกหุ้มด้วยฉนวน ด้านบนมีท่อทางออกของผลิตภัณฑ์ที่เป็น ไอต่อเข้าสู่เครื่องควบแน่น ส่วนผลิตภัณฑ์ของแข็งมีสกรูดันไปยังถังเก็บถ่านชาร์ ตามแนวของปฏิกิริยา มีช่องเสียบเทอร์โมคัปเปิลเป็นช่วง ๆ เพื่อวัดอุณหภูมิที่ระยะต่าง ๆ ของปฏิกิริยา ขณะเกิดการไฟโรไลซิส ด้านบนปฏิกิริยา มีเกจวัดความดัน และวาล์วนิรภัยควบคุมความดัน ดังแสดงในภาพที่ 4



ภาพที่ 4 ภาพถ่ายอุปกรณ์ไฟโรไลซิสแบบสกรูท่อ 2 ชั้น

## ปฏิกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ (bio-oil) ที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักจากกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้ปฏิกรณ์แบบถังกวนภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง (autoclave reactor) แสดงลักษณะและส่วนประกอบของเครื่องดังกล่าวที่ 5 ปฏิกรณ์เป็นภาชนะทรงกระบอกขนาด 800 มิลลิลิตร ทนความดันสูงสุด 3,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (20.68 เมกะปาสคาล) อุณหภูมิดำเนินการสูงสุดไม่เกิน 500 องศาเซลเซียสโดยการให้ความร้อนผ่านเตาไฟฟ้าที่ต่อกับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ ใช้ใบกวนชนิด 6 ใบพัด ความเร็วรอบใบกวนสามารถปรับได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาที มีวาล์วเปิดปิดท่อนำก๊าซเข้าและออก วาล์วควบคุมปริมาณน้ำหล่อเย็นที่ไหลในคอยล์เย็น (cooling coil) จุ่มลงในภาชนะทรงกระบอกสำหรับการลดอุณหภูมิในปฏิกรณ์ และมีเทอร์โมคัปเปิลชนิดเค (K type thermocouple) ที่เสียบเข้าไปในปฏิกรณ์ถึงทรงกระบอกเพื่อวัดอุณหภูมิภายในปฏิกรณ์



- |                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| 1. ตัวปฏิกรณ์ (reactor body)        | 7. ท่อนำแก๊สเข้า (gas outlet)                      |
| 2. เทอร์โมคัปเปิล (thermocouple)    | 8. มาตรวัดความดัน (pressure gauge)                 |
| 3. Magnetic drive                   | 9. ใบกวน (impeller)                                |
| 4. เตาให้ความร้อน (electric heater) | 10. มอเตอร์ (motor)                                |
| 5. ปะเก็น                           | 11. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) |
| 6. ท่อนำแก๊สออก (gas outlet)        |  |

ภาพที่ 5 ปฏิกรณ์แบบถังกวน (autoclave reactor)

## วัตถุดิบ

วัตถุดิบที่ใช้ในการไพโรไลซิส คือ ชั่งข้าวโพดสำหรับบริโภคที่เหลือทิ้งจากร้านค้าทั่วไป

### การเตรียมวัตถุดิบ

นำวัตถุดิบมาตากแห้งเพื่อลดปริมาณความชื้น เมื่อแห้งแล้วนำมาตัดโดยใช้เครื่องตัดไม้และย่อยให้มีขนาดเล็กลงด้วยเครื่องย่อยไม้จนได้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.5-2.0 เซนติเมตร นำวัตถุดิบไปวิเคราะห์แบบละเอียด (ultimate analysis) เพื่อหาสัดส่วนของธาตุ ซึ่งประกอบด้วย 4 ธาตุหลักคือ คาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) และออกซิเจน (O) และธาตุอื่นๆ ที่มีสัดส่วนน้อยคือ กำมะถัน (S) ด้วยเครื่อง elemental analyzer รุ่น CHNS 932 determinator (LECO-VTF-900 Series) และตรวจวัดค่าความร้อน (calorific value) ของวัตถุดิบด้วยบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (bomb calorimeter)

## วิธีการ

### วิธีการไพโรไลซิส

ขั้นแรกนำชีวมวลที่ผ่านการย่อยให้มีขนาด 0.5-2.0 เซนติเมตร บรรจุลงในปฏิกรณ์แบบสกรูท้อ 2 ชั้น ซึ่งทำงานแบบต่อเนื่อง ตรวจสอบแต่ละวาล์วว่าไม่มีการตันของท่อ เปิดแก๊สและจุดไฟ รอจนกว่าอุณหภูมิถึง 400 องศาเซลเซียส เริ่มป้อนวัตถุดิบด้วยสกรูป้อน สารระเหยที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสถูกดูดอุณหภูมิและความดันในหน่วยควบคุมแบบท่อ แก๊สที่ไม่ควบแน่นไหลออกไปและป้อนกลับเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงในปฏิกรณ์แบบท่อเสริมกับแอลพีจีเพื่อช่วยลดต้นทุนเชื้อเพลิง ส่วนผลิตภัณฑ์ของแข็งจะถูกสกรูดันไปยังถังเก็บถ่าน ผลิตภัณฑ์ของเหลวและถ่านที่ได้นำมาชั่งน้ำหนักและวิเคราะห์สมบัติต่อไป

การคำนวณหาผลได้ (yield) ของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส หาได้โดยใช้สมการ ดังนี้

$$\text{ร้อยละผลได้ (\%yield)} = \frac{\text{น้ำหนักน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส} \times 100}{\text{น้ำหนักของชีวมวลที่ใช้ในการไพโรไลซิส}}$$

## การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO

เตรียมจากสารละลายผสมของ แมกนีเซียมไนเตรต( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Ajax) และซิงค์ไนเตรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Ajax) โดยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) กับโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 99.8%, Ajax) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลโลหะต่อโลหะที่ต้องการ (ตามที่คำนวณไว้ตั้งตัวอย่างวิธีการคำนวณในภาคผนวก ก) ลงในบีกเกอร์ แล้วเติมน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร ลงไป คนจนกว่าสารจะละลายหมด จากนั้นค่อยๆ เทสารที่ได้ลงในปิเปต ซึ่งยึดอยู่กับขาตั้งเรียบร้อย แล้ว เตรียมสารละลายของโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 1.025 โมลาร์ โดยชั่งมา 15.9 กรัม แล้ว เติมน้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายปริมาตร 150 มิลลิลิตร ใส่ลงในบีกเกอร์คนสารละลายจนกว่าสารจะละลายหมด จากนั้นค่อยๆ เทสารละลายที่ได้ลงในปิเปตอีกอันหนึ่ง ซึ่งยึดกับขาตั้งเรียบร้อยแล้ว ค่อยๆ หยดสารละลายทั้งสองจากปิเปต พร้อมๆ กันลงในบีกเกอร์จนกว่าจะหมด เพื่อให้เกิดตะกอนภายใต้การกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก ณ อุณหภูมิห้อง จากนั้นวัดค่า pH ของสารละลายที่ได้ซึ่งมีลักษณะเป็นตะกอนสีขาวขุ่น โดยควบคุมค่า pH ให้อยู่ระหว่าง 7-8 ด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต นำสารละลายที่ได้มากวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง จากนั้นกรองแยกเอาตะกอนออก โดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 มิลลิเมตรด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศ และล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาตรประมาณ 2000 มิลลิลิตร นำของแข็งที่กรองได้ ไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นนำของแข็งที่ผ่านการอบแล้วไปคัลไซน์ ในเตาเผาอุณหภูมิสูง ตามอุณหภูมิที่เราต้องการ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการคัลไซน์ในตู้อบความชื้น ก่อนนำไปใช้ในการทำปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล

### การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

MgO-ZnO ที่เตรียมได้นำไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) รุ่น D8 Advance (model) บริษัท Bruker axs (advanced x-ray solution) เมื่อทำการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO นำไปหาพื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET (Brunauer Emmett Teller surface area) ด้วยเครื่อง Autosorb รุ่น AUTOSORB-1-C/MS บริษัท Quantachome instrument และนำไปวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง XRF

### การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ

นำน้ำมันชีวภาพจากซังข้าวโพดที่เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เอทานอล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่สัดส่วน Mg/Zn ต่างๆ บรรจุลงในปฏิกรณ์ทรงกระบอกชนิด autoclave reactor (Parr instrument company) ความจุปริมาตร 800 มิลลิลิตร ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 8 MPa เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาที ความดันเริ่มต้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ 1 บรรยากาศ เมื่อครบเวลาทำการปิดเตาและลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ทำการกรองตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ออกจากน้ำมันชีวภาพ นำน้ำมันชีวภาพที่กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกแล้วเติมโซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพเพื่อลดความชื้น กรองน้ำมันชีวภาพออกแล้วนำไปวิเคราะห์ต่อไป

### การวิเคราะห์สมบัติน้ำมันชีวภาพ

นำผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพทั้งก่อน และหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพมา ทดสอบด้วยบอมบ์แคลอรีมิเตอร์เพื่อหาค่าความร้อน สามารถหาค่า pH ด้วยเครื่องวัด pH (pH meter) และวิเคราะห์สารประกอบในน้ำมันชีวภาพด้วยเครื่อง GC-MS และ FTIR วิเคราะห์หา C, H, O, N และ S ด้วยเครื่อง elemental analyzer และค่าความหนืด (kinematic viscosity D 445) ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จากนั้นนำค่าที่ได้เปรียบเทียบกับน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังปรับปรุงคุณภาพ

## ผลและวิจารณ์

### 1. องค์ประกอบของซังข้าวโพด

ตารางที่ 8 แสดงค่าร้อยละองค์ประกอบของธาตุในซังข้าวโพดจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer พบว่าซังข้าวโพดมี C 45.52%, H 6.10%, N 0.28%, S 0.18% และ O 47.92% โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณซัลเฟอร์ค่อนข้างต่ำ และมีออกซิเจนสูง อัตราส่วนของ H/C ของซังข้าวโพดมีค่าเท่ากับ 1.60 องค์ประกอบทางเคมีโดยเฉลี่ยของซังข้าวโพด สามารถแสดงเป็นสูตรอย่างง่ายได้ดังนี้  $\text{CH}_{1.60}\text{O}_{0.79}\text{N}_{0.005}$  ส่วนค่าความร้อนของซังข้าวโพดเท่ากับ 16.84 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ชีวมวลนี้เมื่อนำมาผลิตน้ำมันชีวภาพ มักได้น้ำมันชีวภาพที่มีออกซิเจนสูงไม่เหมาะที่จะใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่งเนื่องจากค่าความร้อนต่ำ ความหนืดทางจลน์สูง และยังไม่เสถียรเมื่อได้รับความร้อน ดังนั้นในบางงานวิจัยนำน้ำมันชีวภาพมาใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อเตรียมไบโอดีเซล โดยนำมาทำปฏิกิริยากับเมทานอล และ โพรเพน ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน (Cao *et al.*, 2005)

ตารางที่ 8 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดด้วยเทคนิค elemental analysis ของชีวมวลซังข้าวโพด

Ultimate analysis (wt%)	Corn Cob
C	45.52
H	6.099
N	0.283
S	0.182
O (diff.)	47.916
H/C molar ratio	1.60
O/C molar ratio	0.79
Empirical formula	$\text{CH}_{1.60}\text{O}_{0.79}\text{N}_{0.005}$
Heating value (MJ/kg)	16.84

จากการวิเคราะห์สมบัติของซังข้าวโพดที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ พบว่ามีสมบัติใกล้เคียงกับซังข้าวโพดที่ใช้ในงานวิจัยของ วรदान์ (2551) ซึ่งได้ศึกษาการสลายตัวด้วย TGA และทดลองไพโรไลซิสที่ อุณหภูมิ 300-550 องศาเซลเซียสและได้รายงานผลได้ของเหลวสูงที่สุดที่ อุณหภูมิของการไพโรไลซิส เท่ากับ 400 องศาเซลเซียส ในงานวิจัยนี้ได้นำซังข้าวโพดที่อบแห้งไปผ่านเข้าเครื่องไพโรไลซิสแบบสกรูต่อ 2 ชั้น ใช้อุณหภูมิในการไพโรไลซิส 400-450 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นได้นำน้ำมันชีวภาพมาแยกเฟสน้ำและเฟสสารอินทรีย์ และนำส่วนที่เป็นสารอินทรีย์เป็นน้ำมันชีวภาพดิบสำหรับการใช้ในการปรับปรุงคุณภาพ

## 2. สมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้

### 2.1 สมบัติทางกายภาพ ค่าความร้อน และค่า pH

จากการศึกษาลักษณะทางกายภาพของน้ำมันชีวภาพ ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด พบว่ามีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ชื่น สีน้ำตาลเข้ม มีค่าความร้อน 26.32 เมกกะจูลต่อกิโลกรัมและมีค่า pH เท่ากับ 2.86

### 2.2 สมบัติทางเคมี

#### 2.2.1 หมู่ฟังก์ชันของน้ำมันชีวภาพดิบจากเทคนิค FTIR

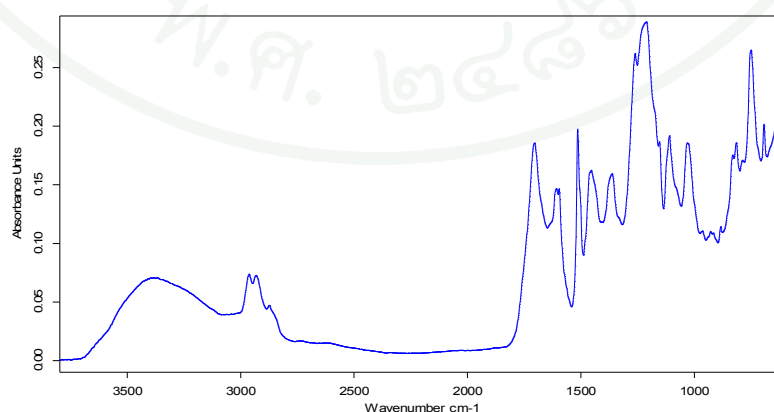
จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) พบว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพที่เกิดขึ้นมีหมู่ฟังก์ชันเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกอะลิฟาติก (aliphatic compound) ที่มีโครงสร้างเป็นวงที่มีคาร์บอน 5-6 โมเลกุล และสารจำพวกอะโรมาติก (aromatic compound) แสดงดังภาพที่ 6 ใช้หลักในการวิเคราะห์สารต่างๆ ที่อยู่ในน้ำมันชีวภาพดังนี้ พีคของ O-H stretching ที่ช่วงความถี่  $3,435\text{ cm}^{-1}$  อยู่ระหว่าง  $3,200\text{--}3,600\text{ cm}^{-1}$  บ่งบอกว่าเป็นฟังก์ชันนัลกรุปของสารจำพวกแอลกอฮอล์และฟีนอล พีค C-H stretching  $1,410\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงหมู่แอลเคน พีคของ C=C stretching ที่ความถี่  $1,630\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงหมู่แอลคีน พีคที่ความถี่  $2,065\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงหมู่แอลไคน์ และช่วงความถี่ที่ต่ำกว่า  $1,000\text{ cm}^{-1}$  มักเป็นสารประกอบที่ซับซ้อนเช่นสารประกอบประเภทเอสเทอร์และอีเทอร์ ดังแสดงในตารางที่ 9 (แม้นและอมร, 2539)

พบว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพของซังข้าวโพด (ภาพที่ 6) มีพีคของ O-H stretching ที่ช่วงความถี่  $3,400\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นฟังก์ชันนัลกรุปของสารจำพวกแอลกอฮอล์และฟีนอล พีค C-H stretching  $1,420\text{ cm}^{-1}$  และ  $2,800\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงหมู่แอลเคน พีคของ C=O stretching ที่ความถี่  $1,725\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงสารประกอบคีโตน แอลดีไฮด์ และกรดคาร์บอกซิลิก พีคของ C=C stretching ที่ความถี่  $1,630\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงหมู่แอลคีน และช่วงความถี่ที่ต่ำกว่า  $1,000\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งมักเป็นประกอบที่ซับซ้อน เช่นสารประกอบประเภทเอสเทอร์และอีเทอร์

ตารางที่ 9 หมู่ฟังก์ชันนัลกรุปและประเภทของสารประกอบของน้ำมัน

ช่วงความถี่	หมู่ฟังก์ชัน	ประเภทของสารประกอบ
3650-3100	O-H stretching	Polymeric O-H, water impurities
3000-2800	C-H stretching	Alkanes
2200-1950	C≡C stretching	Alkynes
1761-1676	C=O stretching	Ketones, aldehydes, carboxylic acids
1670-1550	C=C stretching	Alkenes
1400-1300	C-H stretching	Alkanes
1020-950	C-O stretching O-H bending	Primary, secondary and tertiary alcohols, Phenol; ester, ethers

ภาพที่ 6: แม้นและอมร (2539)



ภาพที่ 6 อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR spectrum) ของน้ำมันชีวภาพจากซังข้าวโพด

จะเห็นได้ว่าน้ำมันชีวภาพจากซังข้าวโพดประกอบด้วย แอลกอฮอล์ ฟีนอล แอลเคน คีโตน แอลดีไฮด์ กรดคาร์บอกซิลิก แอลคีน แอลไคน์ เอสเทอร์ และอีเทอร์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Junming Xu *et al.* (2010) ที่รายงานว่าน้ำมันชีวภาพที่ผลิตจากแกลบ ประกอบด้วย คีโตน ฟีนอล กรดคาร์บอกซิลิก แอลดีไฮด์ แอลคีน อะโรมาติก แอลเคน และกลุ่มของสารประกอบ แอลกอฮอล์ เอสเทอร์ และอีเทอร์

## 2. องค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพดิบด้วยเทคนิค GC-MS

จากการนำน้ำมันชีวภาพดิบไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรสโคปี (GC-MS) ทำให้ทราบว่าน้ำมันชีวภาพดิบประกอบไปด้วยสารประกอบต่างๆ มากกว่า 40 ชนิด (ตารางภาคผนวกที่ 1) สรุปเป็น 7 กลุ่มดังแสดงในตารางที่ 10 ซึ่งประกอบด้วยสารประกอบหลักคือ ฟีนอล 74.4% รองลงมาคือคีโตน 9.7% อัลดีไฮด์ 3.0% เฟอร์ฟูรัล 2.4% กรด 1.0% เอสเทอร์ 0.9% และอื่นๆ 8.6%

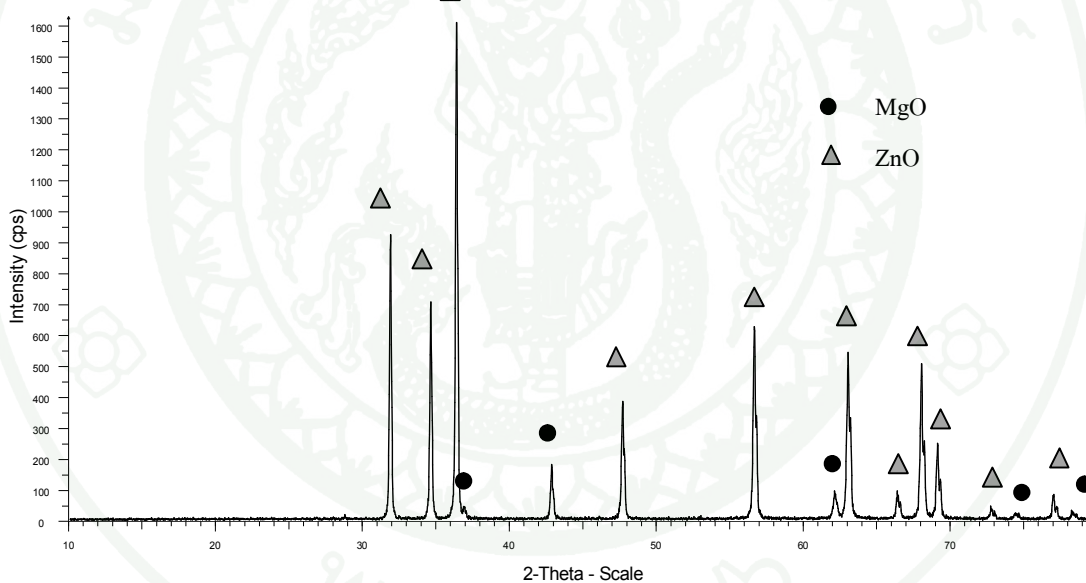
ตารางที่ 10 สรุปองค์ประกอบสารหลักในน้ำมันชีวภาพดิบ

Groups	% of Total
Acid	1.002
Ester	0.905
Phenol	74.398
Ketone	9.652
Aldehyde	3.047
Furfural	2.416
Others	8.580

### 3. สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

#### 3.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD (X-Ray diffraction)

จากการพิจารณารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม (MgO-ZnO) ภายหลังจากการคัลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (แสดงดังรูปที่ 7) พบว่าจะปรากฏฟีกออกไซด์ของโลหะจำนวนมากซึ่งออกไซด์ของโลหะเหล่านี้เป็นวัฏภาคที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา และพบว่าไม่ปรากฏฟีก  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{ZnNO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  และ  $\text{MgNO}_3$  แต่พบฟีกของ ZnO และ MgO เป็นส่วนใหญ่ นั่นแสดงว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเพียงพอต่อการสลายตัวของ  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{ZnNO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  และ  $\text{MgNO}_3$



ภาพที่ 7 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO หลังการคัลไซน์ที่ 800 องศาเซลเซียส

#### 3.2 พื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น นำไปตรวจสอบหาพื้นที่ผิว (BET) โดยเครื่อง autosorb โดยเลือกการคำนวณแบบ multipoints ได้ค่าแสดงดังตารางที่ 11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn เท่ากับ 0.1 ซึ่งมีขนาดรูอนุภาคเล็กที่สุด มีพื้นที่ผิวแบบ BET surface area มากที่สุด คือ 6.57 ตารางเมตรต่อกรัม จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณ Mg เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ พื้นที่ผิวจะ

ลดลงตามลำดับ ปริมาตรรูพรุน (pore volume) ก็ลดลงเช่นกัน ในขณะที่ขนาดรูพรุน (pore size) จะเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 11 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn ต่างๆกัน

Mg/Zn molar ratio	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore size (Å)
0.1	6.57	0.12	51
0.2	3.28	0.05	85
0.3	2.78	0.023	92
1	1.25	0.02	110
2	0.78	0.01	118

### 3.3 ผลองค์ประกอบของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn ต่างๆ

ตารางที่ 12 แสดงปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn ต่างๆจากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากเทคนิค XRF เนื่องจาก Mg<sup>2+</sup> และ Zn<sup>2+</sup> สามารถตกตะกอนได้ในสารละลายที่ pH ต่างกัน พบว่าที่อัตราส่วน Mg/Zn เพิ่มขึ้นจาก 0.1, 0.2, 0.3, 1 และ 2 ค่าที่ได้จาก XRF ต่ำกว่าการทดลองมากขึ้นตามลำดับ ซึ่งคาดว่า Zn<sup>2+</sup> น่าจะตกตะกอนออกเป็น ZnCO<sub>3</sub> หกก่อนที่ pH ต่ำ ส่วน Mg<sup>2+</sup> ตกตะกอนเป็น MgCO<sub>3</sub> เป็นลำดับต่อมาที่ pH สูงขึ้น โดยมี Mg<sup>2+</sup> บางส่วนตกตะกอนออกมาด้วยและ Mg<sup>2+</sup> ที่เหลือน่าจะจับกันเองมากกว่า จึงทำให้อัตราส่วน Mg/Zn ที่ได้ต่ำกว่าที่ได้จากการคำนวณ

ตารางที่ 12 ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO

อัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn ในการทดลอง	ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRF		อัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn ด้วย XRF
	ปริมาณ Mg (mol)	ปริมาณ Zn (mol)	
0.1	0.11	1.11	0.08
0.2	0.18	1.10	0.17
0.3	0.26	1.08	0.23
1	0.72	1.00	0.71
2	1.18	0.93	1.28

#### 4. การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ

##### 4.1 ภาวะได้วิกฤตโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลองนำน้ำมันชีวภาพมาทำการปรับปรุงคุณภาพ โดยใช้อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพเท่ากับ 2 ต่อ 1 โดยปริมาตร ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง และเมื่อนำน้ำมันที่ได้ไปหาค่าความร้อนพบว่าให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 26.32 เป็น 28.47 MJ/Kg ของน้ำมันชีวภาพ และค่า pH เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยคือเพิ่มจาก 2.86 เป็น 2.88 ดังตารางที่ 13

##### 4.2 ภาวะได้วิกฤตเอทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO

จากการทดลองได้นำน้ำมันชีวภาพมาทำการปรับปรุงคุณภาพ โดยใช้อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพเท่ากับ 2 ต่อ 1 โดยปริมาตร และใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO 5% โดยน้ำหนักน้ำมันชีวภาพ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn เท่ากับ 0.1 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง และเมื่อนำน้ำมันที่ได้ไปหาค่าความร้อนพบว่าให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 26.32 เป็น 28.63 MJ/Kg ของน้ำมันชีวภาพ และค่า pH เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยคือเพิ่มจาก 2.86 เป็น 3.38 ดังตารางที่ 13 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีผลน้อยต่อค่าความร้อนที่ภาวะได้วิกฤตรวมทั้งค่า pH แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพให้ดีขึ้น

#### 4.3 ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลองได้นำน้ำมันชีวภาพมาทำการปรับปรุงคุณภาพ โดยใช้อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศของแก๊สในโตรเจน ความดันสุดท้าย 8 เมกะปาสคาล เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพเท่ากับ 2 ต่อ 1 โดยปริมาตร และเมื่อนำน้ำมันที่ได้ไปหาค่าความร้อนพบว่าให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 26.32 เป็น 30.26 MJ/Kg ของน้ำมันชีวภาพ และค่า pH เพิ่มขึ้นจาก 2.86 เป็น 3.16 ดังตารางที่ 13 เมื่อเทียบกับภาวะได้วิกฤตทั้งแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาการปรับปรุงภายใต้ภาวะเหนือวิกฤตเพิ่มค่าความร้อนมากกว่าภาวะได้วิกฤต

#### 4.4 ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO

จากการทดลองได้นำน้ำมันชีวภาพมาทำการปรับปรุงคุณภาพ โดยใช้อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศของแก๊สในโตรเจน ความดันสุดท้าย 8 เมกะปาสคาล เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพเท่ากับ 2 ต่อ 1 โดยปริมาตร และใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO 5% โดยน้ำหนักน้ำมันชีวภาพ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn เท่ากับ 0.1 เมื่อนำน้ำมันที่ได้ไปหาค่าความร้อนพบว่าให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 26.32 เป็น 32.97 MJ/Kg ของน้ำมันชีวภาพ และค่า pH เพิ่มขึ้นจาก 2.86 เป็น 4.41 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับภาวะได้วิกฤตกับภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลพบว่าที่ภาวะเหนือวิกฤตใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO 5% โดยน้ำหนักน้ำมันชีวภาพให้ค่าที่ดีที่สุด ดังตารางที่ 13

ตารางที่ 13 ค่าความร้อน และค่า pH

ชนิดน้ำมัน		ค่าความร้อน (MJ/kg)	ค่า pH
น้ำมันชีวภาพดิบของซังข้าวโพด		26.32	2.86
น้ำมันชีวภาพจากซัง ข้าวโพดผ่าน กระบวนการปรับปรุง คุณภาพ	ภาวะได้วิกฤต ของ เอทานอล	ไม่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา MgO-ZnO	28.47 3.38
	ภาวะเหนือ วิกฤตของ เอทานอล	ไม่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา MgO-ZnO	30.26 4.41

#### 4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมล Mg ต่อ Zn

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO โดยทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลแมกนีเซียมต่อสังกะสี (Mg/Zn) 5 อัตราส่วน ได้แก่ 0.1, 0.2, 0.3, 1 และ 2 ตามลำดับ โดยทำปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 8 เมกกะปาสกาล โดยใช้อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพเป็น 2 ต่อ 1 โดยปริมาตร พบว่า ที่อัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn เป็น 0.1 ให้ค่าความร้อนสูงสุดคือ 32.84 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม น้ำมันชีวภาพ และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn ค่าความร้อนลดลงตามลำดับ ดังตารางที่ 14 เนื่องจากปริมาณ Mg ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติเปลี่ยนไปคือ พื้นที่ผิวลดลง ปริมาตรรูพรุนลดลง และขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้นซึ่งน่าจะเป็นค่าพื้นที่ผิวที่ลดลงที่มีผลทำให้ค่าความร้อนลดลง เนื่องจากโมเลกุลสารประกอบของน้ำมันชีวภาพอาจมีขนาดใหญ่ จึงทำให้สามารถเข้ามาจับกับ active site ที่พื้นที่ผิวได้น้อยลง

**ตารางที่ 14** ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันชีวภาพในภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล โดยใส่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนักที่อัตราส่วน โดยโมล Mg/Zn ต่างๆกัน

อัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn	ค่าความร้อน (เมกกะจูลต่อกิโลกรัม)
0.1	32.84
0.2	32.14
0.3	31.85
1	31.52
2	30.83

#### 4.6 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละ โดยน้ำหนักน้ำมันชีวภาพ

จากการศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพในภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล โดยใช้อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 8 เมกกะปาสคาล โดยใช้อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพเป็น 2:1 โดยปริมาตรและใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1, 2, 3, 4 และ 5 โดยน้ำหนักน้ำมันชีวภาพตามลำดับ จากการทดลองพบว่าเมื่อใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO เพิ่มขึ้น โดยร้อยละน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพค่าความร้อนมีแนวโน้มที่สูงขึ้น และมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อใส่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากกว่าร้อยละ 4 โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพ ดังตารางที่ 15

ตารางที่ 15 ค่าความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันชีวภาพในภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล โดยใส่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ โดยน้ำหนักต่างๆกัน

ร้อยละโดยมวลของน้ำหนักน้ำมันชีวภาพ	ค่าความร้อน (เมกกะจูลต่อกิโลกรัม)
1	29.17
2	30.08
3	31.79
4	32.84
5	32.97

#### 4.7 ผลของอัตราส่วนปริมาตรเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพ

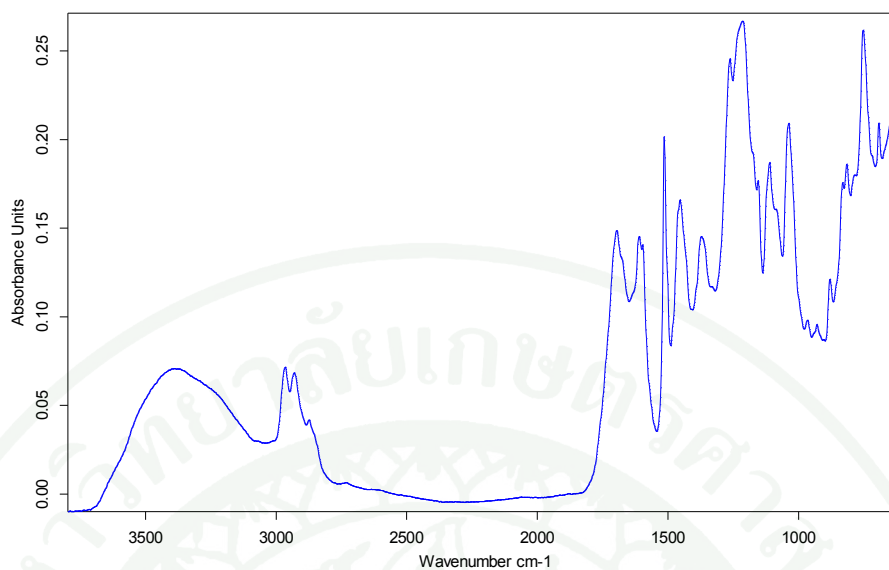
จากการศึกษาผลของอัตราส่วนปริมาตรเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพ โดยทำการทดลองปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพในภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล โดยใช้อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 8 เมกกะปาสคาล และไม้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าเมื่อใส่ปริมาตรเอทานอลเพิ่มขึ้น ค่าความร้อนมีแนวโน้มที่สูงขึ้น เนื่องจากเอทานอลไปช่วยละลายน้ำมันจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีขึ้น และเมื่อใส่มากเกินไปเอทานอลก็ไม่สามารถช่วยให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพิ่มขึ้นอีก จากตารางที่ 16 จะเห็นได้ว่าเมื่ออัตราส่วนปริมาตรเอทานอลเพิ่มขึ้นจาก 1 เป็น 2 แนวโน้มค่าความร้อนที่ได้ก็เพิ่มขึ้นด้วยคือ เพิ่มขึ้นจาก 28.24 เป็น 30.26 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนปริมาตรเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพเป็น 3 ส่งผลให้ค่าความร้อนที่ได้มีค่าลดลง คือได้ค่าความร้อนเท่ากับ 30.02 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ หรืออาจจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สเพิ่มขึ้นจึงทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมีค่าลดลง

ตารางที่ 16 ค่าความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันชีวภาพในภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้อัตราส่วนปริมาตรเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพต่างๆกัน

อัตราส่วนปริมาตรเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพ	ค่าความร้อน (เมกกะจูลต่อกิโลกรัม)
1	28.24
2	30.26
3	30.02

#### 5. การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพ

เมื่อนำผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพหลังจากปรับปรุงคุณภาพแล้ว ไปทดสอบวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) จากภาพที่ 8 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของน้ำมันชีวภาพหลังการปรับปรุงคุณภาพโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ในภาวะได้อุณหภูมิเอทานอล พบว่าผลิตภัณฑ์มีหมู่ฟังก์ชันเป็นสารประกอบจำพวก แอลกอฮอล์และฟีนอล ปรากฏพีคของ O-H stretching ที่ช่วงความถี่  $3,400 \text{ cm}^{-1}$  บ่งบอกถึงสารประกอบฟีนอลและ พีค C-H stretching แสดงถึงหมู่แอลเคน ที่ความถี่  $2,965.54\text{-}2,874.09 \text{ cm}^{-1}$  เมื่อเทียบกับน้ำมันชีวภาพดิบมีค่าไม่เปลี่ยนแปลง มีเพียงพีค C=O stretching ที่ความถี่  $1,696.71 \text{ cm}^{-1}$  ที่ลดลง นั้นหมายความว่าสารประกอบคีโตน แอลดีไฮด์ และกรดคาร์บอกซิลิก มีจำนวนลดลง แสดงว่าการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในภาวะได้อุณหภูมิเอทานอล สามารถลดสารประกอบคีโตน แอลดีไฮด์ และกรดคาร์บอกซิลิกที่มีอยู่ในน้ำมันชีวภาพดิบได้

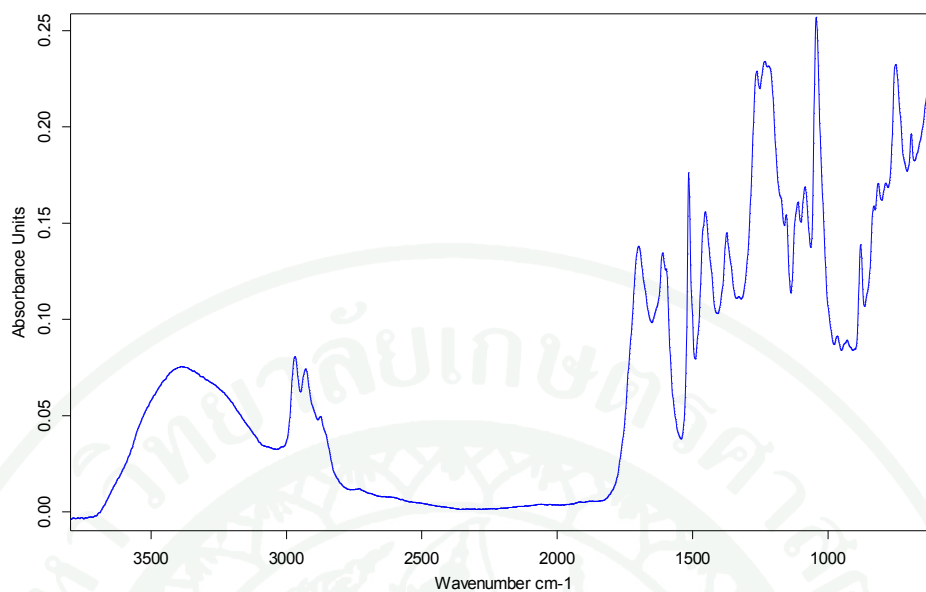


ภาพที่ 8 อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR spectrum) ของน้ำมันชีวภาพหลังการปรับปรุงคุณภาพ ภาวะได้อีกฤตเอทานอล และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

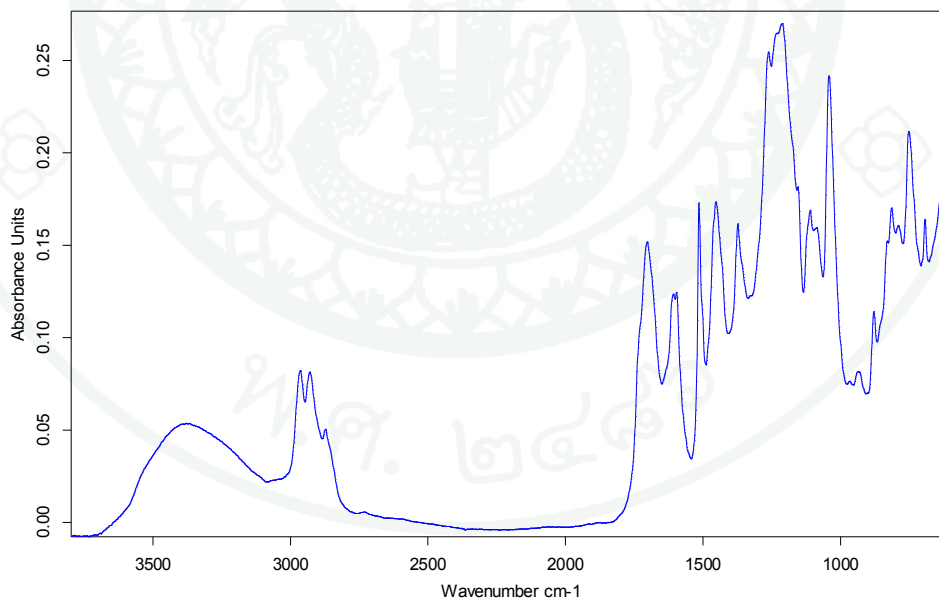
เมื่อพิจารณาน้ำมันชีวภาพที่ปรับปรุงคุณภาพในภาวะได้อีกฤตเอทานอลและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ด้วย พบว่าหมู่ฟังก์ชันส่วนใหญ่ที่มีอยู่ในน้ำมันชีวภาพ ดังภาพที่ 9 ประกอบไปด้วยพีค O-H stretching ที่ช่วงความถี่  $3,400\text{ cm}^{-1}$  บ่งบอกถึงสารประกอบฟีนอลและ พีค C-H stretching แสดงถึงหมู่แอลเคน ที่ความถี่  $2,965.54\text{--}2,874.09\text{ cm}^{-1}$  เมื่อเทียบกับน้ำมันชีวภาพดิบมีค่าไม่เปลี่ยนแปลง แต่พบว่า มีพีค C=O stretching ที่ความถี่  $1,699.52\text{ cm}^{-1}$  มีค่าลดลง นั่นหมายความว่าสารประกอบคีโตน แอลดีไฮด์ และกรดคาร์บอกซิลิก มีจำนวนลดลง และมีพีค O-H bending ที่  $966.26\text{ cm}^{-1}$  สูงขึ้น นั่นแสดงว่ามีสารประกอบเอสเทอร์เพิ่มขึ้น

และเมื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในน้ำมันชีวภาพที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพในภาวะเหนือวิกฤต ดังภาพที่ 10 พบว่า พีค O-H stretching ลดลงที่ช่วงความถี่  $3400\text{ cm}^{-1}$  บ่งบอกถึงสารประกอบฟีนอล มีจำนวนลดลง และ พีค C-H stretching แสดงถึงหมู่แอลเคน ที่ช่วงความถี่  $2,800\text{--}3,000\text{ cm}^{-1}$  และพีค O-H bending ที่ช่วงความถี่  $1,020\text{--}950\text{ cm}^{-1}$  เพิ่มขึ้น และเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ในภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล ดังภาพที่ 11

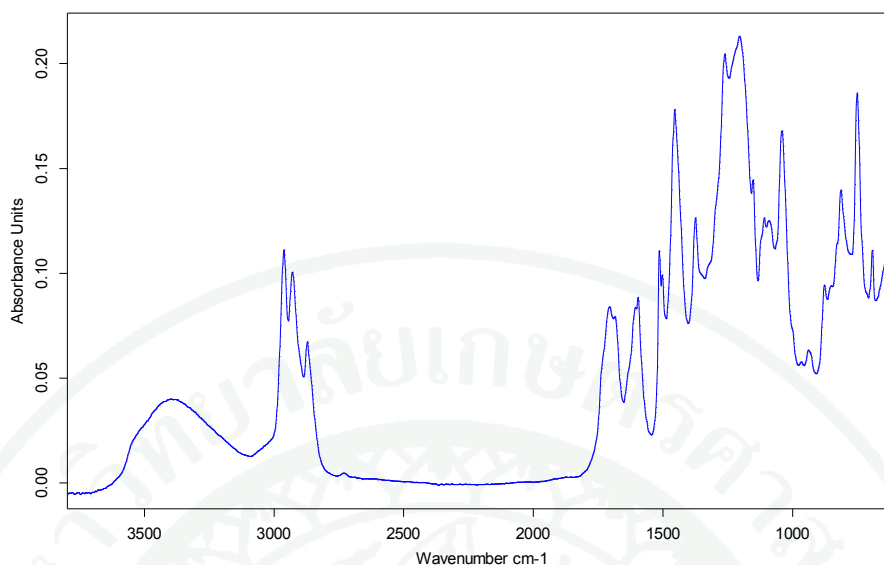
จากการทดลองสรุปได้ว่าที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล สามารถเพิ่มหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบจำพวกหมู่แอลเคนเพิ่มขึ้น และสามารถลดหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบจำพวกฟีนอล และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ยังสามารถช่วยเพิ่มหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบจำพวกเอสเทอร์อีกด้วย



ภาพที่ 9 อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR spectrum) ของน้ำมันซีวภาพหลังการปรับปรุงคุณภาพ ภาวะได้วิกฤตเอทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO



ภาพที่ 10 อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR spectrum) ของน้ำมันซีวภาพหลังการปรับปรุงคุณภาพ ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO



ภาพที่ 11 อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR spectrum) ของน้ำมันชีวภาพหลังการปรับปรุงคุณภาพ ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO

## 6. การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารในน้ำมันชีวภาพ

เมื่อเปรียบเทียบน้ำมันชีวภาพที่ไม่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน พบว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ประกอบไปด้วย ฟีนอล คีโตน อัลดีไฮด์ กรด และเอสเทอร์เพียงเล็กน้อย ดังตารางที่ 17 และ 18 เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันชีวภาพที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณสารจำพวกเอสเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด คือ ปริมาณสารประกอบเอสเทอร์ จาก 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพิ่มขึ้นเป็น 12.05 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และปริมาณสารจำพวกคีโตนลดลงอย่างเห็นได้ชัดคือ ปริมาณสารประกอบคีโตน จาก 9.65 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลดลงเป็น 3.11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนสารประกอบจำพวกแอลดีไฮด์และกรด ไม่พบในน้ำมันชีวภาพที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพแล้ว แสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล นั้นมีประสิทธิภาพ ในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และเมื่อเปรียบเทียบสารประกอบอินทรีย์จำพวกฟีนอล พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยคือ เพิ่มขึ้นจาก 74.398 เป็น 77.601 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่เมื่อพิจารณาจากองค์ประกอบของสาร พบว่าน้ำมันชีวภาพที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ มีสารประกอบอินทรีย์จำพวกฟีนอลมีโซ่กิ่งที่เล็กลงแสดงให้เห็นว่ากระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

ในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล นอกจากจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแล้วยังช่วยทำให้โมเลกุลของสารประกอบเล็กลงอีกด้วย

ตารางที่ 17 องค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพก่อน และหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล โดยเครื่อง GC-MS

Groups	% of Total	
	Crude bio-oil	Upgraded bio-oil
n-Hexadecanoic acid	1.002	-
Palmitic acid, methyl ester	0.905	-
2-Butenoic acid, ethyl ester	-	0.159
Butanoic acid, 2-methyl-,ethyl ester	-	0.169
Butanoic acid, 3-methyl-,ethyl ester	-	0.254
Pentanoic acid, ethyl ester	-	0.357
Isomer, Ethyl ester	-	0.697
Hexadecanoic acid, ethyl ester	-	4.299
Linoleic acid ethyl ethyl ester	-	1.113
Ethyl Oleate	-	4.200
Octadecanoic acid, ethyl ester	-	0.800
Phenol	7.222	5.719
Phenol,2-methyl-	4.254	3.619
Phenol,4-methyl-	7.289	6.137
Phenol,2-methoxy-	5.282	-
Phenol,2,6-dimethyl-	0.764	-
Phenol,2-eythyl-	0.874	1.531
Phenol,2,3-dimethyl-	2.865	-
Phenol,4-ethyl-	19.281	21.983
Phenol,2-methoxy-4-methyl-	3.55	3.593

ตารางที่ 17 (ต่อ)

Groups	% of Total	
	Crude bio-oil	Upgraded bio-oil
Phenol,3-ethyl-5-methyl-	1.025	-
Phenol,2-(1-methylethyl)-	1.824	-
Phenol,4-ethyl-2-methoxy-	7.366	9.104
Phenol,4-ethenyl-2-methoxy-	3.291	-
Phenol,2,6-dimethoxy-	2.822	1.794
Phenol,2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	8.676	-
Phenol,2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0.555	-
Phenol,3,4-dimethyl-	-	3.318
Phenol,2-ethyl-6-methyl-	-	1.724
Phenol,4-ethyl-3-methyl-	-	2.617
Phenol,4-propyl-	-	2.613
Phenol,2-methoxy-4-propyl-	-	1.908
Phenol,2,4-di-tert-butyl-	-	6.822
2-Furyl methyl ketone	0.564	-
7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	1.457	0.956
2-Cyclopenten-1-one,2-methyl-	1.032	-
2-Cyclopenten-1-one,3-methyl-	1.395	-
2-Cyclopenten-1-one,2-hydroxy-3-methyl-	1.522	-
2-Cyclopenten-1-one,2,3-dimethyl-	1.132	1.207
2-Cyclopenten-1-one,3-ethyl-2-hydroxy-	0.821	-
3-methylidene-anti-tricyclo cyclopentanone,2-methyl-	1.729	-
cyclopentanone,3-methyl-	-	0.154
2-Cyclopenten-1-one,3,4-dimethyl-	-	0.139
Benzaldehyde,4-methyl-	-	0.658
	3.047	-

ตารางที่ 17 (ต่อ)

Groups	% of Total	
	Crude bio-oil	Upgraded bio-oil
2-Furanmethanol	0.845	-
Benzofuran,4,7-dimethyl-	0.800	1.477
2-tert-butyl-4-(hydroxymethyl)-5-formylfuran	0.771	-
Benzofuran,2-methyl-	-	0.922
Others	8.580	4.838

ตารางที่ 18 สรุปลองค์ประกอบสารหลักในน้ำมันชีวภาพก่อน และหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล โดยเครื่อง GC-MS

Groups	% of Total	
	Crude bio-oil	Upgraded bio-oil
Acid	1.002	0
Ester	0.905	12.048
Phenol	74.398	77.601
Ketone	9.652	3.114
Aldehyde	3.047	0
Furfural	2.416	2.399
Others	8.580	4.838

## 7. ผลของการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพ

จากการทดลองพบว่าเมื่อทำการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพดิบ ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล สามารถช่วยปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น โดยการไพโรไลซิสช่วงข้าวโพด พบว่า สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ประกอบด้วย ของแข็งของเหลว และแก๊ส มีค่าเท่ากับ 29.69, 50.19 และ 20.12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ น้ำมันชีวภาพดิบที่ได้มีค่าความร้อน 26.32 MJ/kg และค่า pH เท่ากับ 2.86

เมื่อเปรียบเทียบน้ำมันชีวภาพดิบกับน้ำมันชีวภาพที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วย MgO-ZnO ที่สัดส่วนโดยโมล Mg/Zn เท่ากับ 0.1 โดยใส่ปริมาณตัวเร่งร้อยละ 5 โดยน้ำหนักน้ำมันชีวภาพ ที่ภาวะไต้วิกฤต และที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลผลการทดลองแสดงในตารางที่ 19 ในเบื้องต้นทดลองที่สภาวะไต้วิกฤตเอทานอล พบว่าค่าความร้อนของน้ำมันที่ไม่ใช่ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกันคือ 28.47 กับ 28.63 MJ/kg ตามลำดับ แต่ค่า pH สูงขึ้นและเมื่อเปรียบเทียบที่ภาวะเหนือวิกฤต ตัวเร่งปฏิกิริยามีผลมากอย่างเห็นได้ชัดคือค่าความร้อนเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 30.26 และสูงขึ้นเป็น 32.97 MJ/kg เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและค่า pH สูงขึ้นจาก 3.16 เป็น 4.41 จะเห็นได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดีกว่าไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และที่ภาวะเหนือวิกฤตให้ผลดีกว่าที่ภาวะไต้วิกฤต และผลของภาวะเหนือวิกฤตมีมากกว่าผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและเมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Peng *et al.* (2008) ใช้สภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลเช่นเดียวกัน แต่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมิเนียมซิลิเกต ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 19.695 เป็น 20.790 MJ/kg คิดเป็นเพิ่มขึ้น 5.55 % แต่สำหรับงานวิจัยนี้พบว่าที่สภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO สามารถให้ค่าความร้อนสูงกว่าน้ำมันชีวภาพดิบ 25.26% และผลส่วนที่เหลือจากการกลั่นและค่าความหนืดของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพมีค่าลดลงคือ จาก 28.67 เป็น 24.32 และค่าความหนืดลดลงจาก 12.5 เป็น 11.8 mm<sup>2</sup>/s ตามลำดับ การที่น้ำมันชีวภาพมีความหนืดลดลง และสัดส่วนที่เหลือจากการกลั่นลดลง เนื่องจากโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง กลายเป็นโมเลกุลขนาดเล็กลง แต่ความหนืดทางจลน์ลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นคือ 5.0% แต่เมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Peng *et al.* (2008) ซึ่งค่าความหนืดทางจลน์ลดลงถึง 39.7% แต่เป็นน้ำมันชีวภาพจากแกลบ

ตารางที่ 19 ค่าความร้อน ค่า pH ค่าความหนืด และค่าร้อยละโดยน้ำหนักของกากที่เหลือ

ชนิดน้ำมัน		ค่าความร้อน (MJ/kg)	ค่า pH	ค่าความ หนืด ทางจลน์ (mm <sup>2</sup> /s)
น้ำมันชีวภาพดิบของซังข้าวโพด		26.32	2.86	12.46
น้ำมันชีวภาพจาก ซังข้าวโพดผ่าน กระบวนการ ปรับปรุงคุณภาพ	ภาวะได้ วิกฤตของ	ไม่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	28.47	2.88
	เอทานอล	MgO-ZnO	28.63	3.38
ภาวะเหนือ วิกฤตของ	ไม่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	30.26	3.16	12.06
	เอทานอล	MgO-ZnO	32.97	4.41
น้ำมันชีวภาพดิบของแกลบ		19.695 <sup>a</sup>	2.91 <sup>a</sup>	13.86 <sup>a</sup>
น้ำมันชีวภาพปรับปรุงคุณภาพที่สภาวะเหนือวิกฤตเอ ทานอล และใช้อลูมิเนียมซิลิเกต		20.790 <sup>a</sup>	5.81 <sup>a</sup>	8.36 <sup>a</sup>
น้ำมันแก๊สโซลีน		46.54 <sup>b</sup>	na	na
น้ำมันดีเซล		45.77 <sup>b</sup>	na	na
น้ำมันไบโอดีเซล		na	na	≥ 3.5 <sup>c</sup> ≤ 5 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> ข้อมูลจาก Peng *et al.* (2008), <sup>b</sup> ข้อมูลจากบริษัท ESSOM Co.,LTD, <sup>c</sup> ข้อมูลจากกรมธุรกิจพลังงาน (2550), na คือ ไม่มีข้อมูล

ตารางที่ 20 ธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ  
ด้วยภาวะต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 8 เมกะปาสกาล

	น้ำมันชีวภาพ ดิบ	ภาวะเหนือ วิกฤตเอทา นอลและใช้ MgO-ZnO	ภาวะเหนือ วิกฤตเอทา นอลและ ไม้ใช้ ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ภาวะใต้วิกฤต เอทานอลและ ใช้ MgO- ZnO	ภาวะใต้วิกฤต เอทานอลและ ไม้ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา
C	64.25	70.08	67.18	65.32	65.16
H	6.63	8.07	7.28	6.83	6.73
N	0.25	0.92	0.37	0.29	0.27
S	0.33	0.35	0.34	0.34	0.34
O (diff)	28.54	20.58	24.83	27.22	27.50
H/C	1.24	1.38	1.30	1.25	1.24
O/C	0.33	0.22	0.27	0.31	0.31

จากตารางที่ 20 น้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์หลังการปรับปรุงที่ภาวะต่างๆ และนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเครื่อง elemental analyzer โดยน้ำมันชีวภาพก่อนการปรับปรุงมีปริมาณออกซิเจนอยู่สูงเท่ากับ 28.54 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่เมื่อผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่สัดส่วนโดยโมล Mg/Zn เท่ากับ 0.1 ทำให้ปริมาณออกซิเจนลดลงเหลือเพียง 20.58 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งทำให้ค่า O/C มีค่าลดลงจาก 0.33 เหลือเพียง 0.22 ซึ่งการที่ O ลดลงนั้นก็สอดคล้องกับผลของ FT-IR ดังภาพที่ 10 ที่พีก O-H stretching นั้นลดลงอย่างเห็นได้ชัด และเมื่อพิจารณา C พบว่าปริมาณ C เพิ่มขึ้นจาก 64.25 เป็น 70.08 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จึงทำให้ค่า H/C มีค่าสูงขึ้นจาก 1.24 เป็น 1.38 ซึ่งเมื่อดูผลจากค่าความร้อนพบว่าให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 26.32 เป็น 32.97 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม และเมื่อพิจารณาที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลจะพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO จะให้ค่า H/C สูงกว่า คือ 1.38 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และ 1.30 เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และจะให้ค่า O/C น้อยกว่า คือ 0.22 และ 0.27 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา นั้นแสดงว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้ผลดีกว่าไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

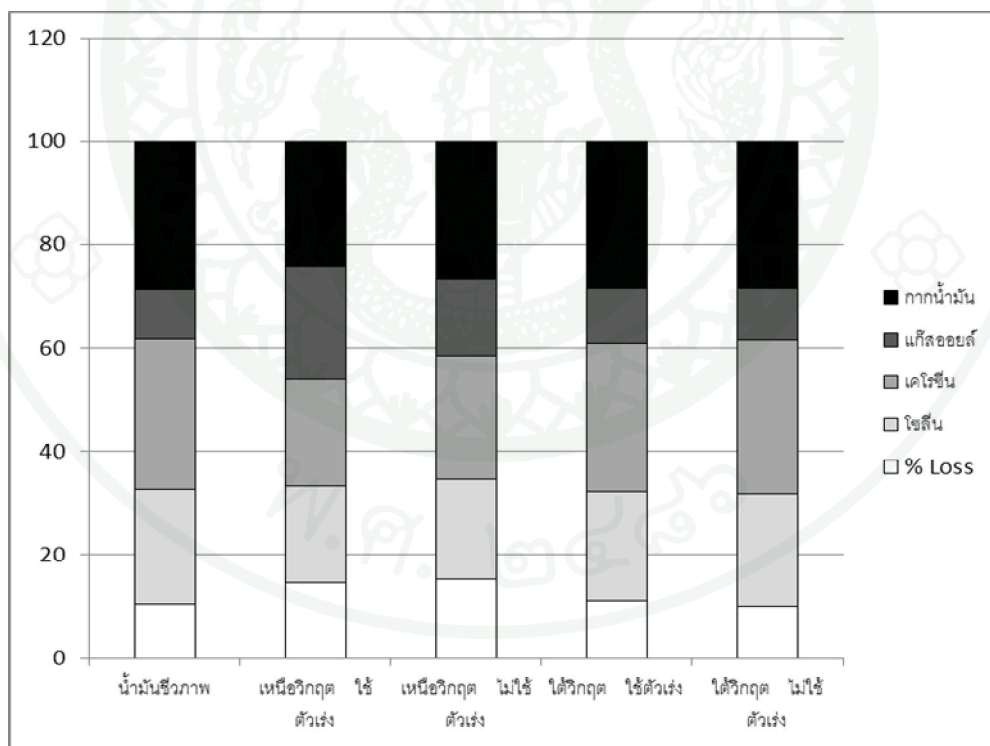
และเมื่อพิจารณาที่ภาวะเหนือวิกฤตและใต้วิกฤตเอทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย พบว่าที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลให้ค่า H/C สูงถึง 1.30 แต่ที่ภาวะใต้วิกฤตเอทานอลให้ค่า H/C แค่ 1.24 และเมื่อพิจารณาที่ O/C พบว่าที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลมีค่าน้อยกว่าที่ได้วิกฤตเอทานอล คือ 0.27 และ 0.31 ตามลำดับและเมื่อดูผลของค่าความร้อนยืนยันได้ว่าที่ภาวะเหนือวิกฤตมีค่าสูงกว่าที่ภาวะใต้วิกฤต ดังนั้นสรุปได้ว่าที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลดีกว่าที่ภาวะใต้วิกฤตเอทานอล และที่ภาวะที่ดีที่สุดคือที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO

และเมื่อนำน้ำมันนํามากล้นเพื่อแยกองค์ประกอบตามคาบจุดเดือดดังนี้ ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ IBP-200 องศาเซลเซียส คือ แนฟทาหรือแก๊สโซลีน อุณหภูมิ 200-250 องศาเซลเซียส คือ เคาโรซีน อุณหภูมิ 250-370 องศาเซลเซียส คือ แก๊สออยล์ และอุณหภูมิมากกว่า 370 องศาเซลเซียส คือ กากน้ำมัน

ปริมาณผลิตภัณฑ์ในแต่ละช่วงอุณหภูมิการกลั่นแสดงดังภาพที่ 12 เปรียบเทียบกับ น้ำมันชีวภาพดิบพบว่าที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ทำให้องค์ประกอบ แก๊สโซลีน และเคโรซีน มีค่าลดลงจาก 22.70 และ 29.12 ของน้ำมันชีวภาพดิบเป็น 18.56 และ 20.64 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักตามลำดับ และที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO องค์ประกอบ แก๊สโซลีน และเคโรซีนมีค่าเท่ากับ 19.33 และ 23.90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะเห็นว่าที่ภาวะเหนือวิกฤตทั้งที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างมีองค์ประกอบแก๊สโซลีน และเคโรซีนลดลง โดยที่ภาวะเหนือวิกฤตใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีแก๊สโซลีน และเคโรซีนน้อยกว่า ที่ภาวะเหนือวิกฤตโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาแก๊สออยล์ที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO พบว่าแก๊สออยล์มีปริมาณเพิ่มขึ้นจาก 9.71 เป็น 21.83 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ปริมาณแก๊สออยล์เพิ่มขึ้นจาก 9.71 เป็น 14.70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนกากน้ำมันของน้ำมันชีวภาพดิบมีค่าเท่ากับ 28.67 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีค่าลดลงเป็น 24.32 และ 26.81 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลตามลำดับ จะเห็นว่าที่เหนือวิกฤตมีตัวเร่งปฏิกิริยา กากน้ำมันลดลงและแก๊สออยล์มากขึ้น แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเปลี่ยนน้ำมัน โมเลกุลหนักในกากน้ำมันให้มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงในช่วงแก๊สออยล์มากขึ้น

เมื่อพิจารณาที่ภาวะใต้วิกฤตเอทานอลเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ให้ปริมาณแก๊สโซลีน เคาโรซีน ลดลงจาก 22.70 และ 29.12 เป็น 21.03 และ 28.78 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ และที่ภาวะใต้วิกฤตเอทานอลเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ปริมาณแก๊สโซลีน และเคโรซีนมีค่าลดลงจาก 22.70 และ 29.12 เป็น 21.79 และ 29.02 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ โดยปริมาณแก๊สโซลีนและเคโรซีนที่ภาวะใต้วิกฤตเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าที่ได้วิกฤตเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลสอดคล้องกับที่ภาวะเหนือวิกฤต แต่ที่ภาวะใต้วิกฤต ตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าที่ภาวะเหนือวิกฤตมาก เช่นเดียวกับแก๊สออยล์

และกากน้ำมัน แก๊สออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 9.71 เป็น 10.62 และ 10.05 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ที่ภาวะไต้วิฤตเอทานอลเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO และไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ตามลำดับ ส่วนกากน้ำมันมีค่าลดลงเล็กน้อย คือลดลงจาก 28.67 เป็น 28.47 และ 28.51 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ที่ภาวะไต้วิฤตเอทานอลเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าที่ภาวะเหนือวิฤตเอทานอลและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ให้ปริมาณแก๊สออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นสูงที่สุด คือเพิ่มจาก 9.71 เป็น 21.83 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ในขณะที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไต้วิฤตเพิ่มเป็น 9.37% ซึ่งจากการวิเคราะห์ค่าความร้อนพบว่าที่ภาวะเหนือวิฤตเอทานอลและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ให้ความร้อนสูงขึ้น 25.26% เทียบกับ 8.77 %ของภาวะไต้วิฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ค่า O/C คือ ภาวะเหนือวิฤตมีผลอย่างมากต่อการเปลี่ยนแปลง มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อสมบัติน้ำมันดังกล่าวมากในภาวะเหนือวิฤตเท่านั้น โดยการเปลี่ยนแปลงภาวะไต้วิฤตก็สอดคล้องกับภาวะเหนือวิฤตแต่แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย



ภาพที่ 12 องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ที่ไม่ผ่านและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ โดยเทคนิคการกลั่นลำดับส่วน

## สรุปและข้อเสนอแนะ

### สรุป

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล ซึ่งสามารถสรุปผลได้ดังต่อไปนี้

1. ร้อยละองค์ประกอบของธาตุจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer ของซังข้าวโพด คือ  $\text{CH}_{1.61}\text{O}_{0.79}\text{N}_{0.02}$  มีค่าความร้อนเท่ากับ 16.84 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม เมื่อนำไปทำการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียสในปฏิกรณ์แบบท่อ 2 ชั้นป้อนด้วยสกรู ให้น้ำมันชีวภาพปริมาณสูงสุดคือ 50.19 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีค่าความร้อนส่วนวิฤภาคสารอินทรีย์เท่ากับ 26.32 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม และค่า pH เท่ากับ 2.9

2. การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าที่ภาวะได้วิกฤตของเอทานอล ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกันคือ 28.47 กับ 28.63 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม แต่ค่า pH สูงขึ้นจาก 2.88 เป็น 3.38 จะเห็นได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดีกว่าไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

3. การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าที่ภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยามีผลมากอย่างเห็นได้ชัดคือ ค่าความร้อนเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าความร้อนเท่ากับ 30.26 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม และสูงขึ้นเป็น 32.97 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤต และค่าความเป็นกรดเป็นเบสสูงขึ้นจาก 3.16 เป็น 4.41 จะเห็นได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดีกว่าไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และที่ภาวะเหนือวิกฤตให้ผลดีกว่าที่ภาวะได้วิกฤต และผลการปรับปรุงดูจากค่าความร้อนของภาวะเหนือวิกฤตมีมากกว่าผลของตัวเร่งปฏิกิริยา

4. ภาวะที่เหมาะสมในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมลของโลหะเท่ากับ 0.1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักน้ำมันชีวภาพ อัตราส่วนโดยปริมาตรเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพเท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิ 270

องศาเซลเซียส ความดัน 8 เมกกะพาสคาล เวลา 1 ชั่วโมง สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ค่าความร้อนสูงที่สุดถึง 32.97 เมกกะจูลต่อกิโกรัม คิดเป็นเพิ่มขึ้น 25.26 เปอร์เซ็นต์

### ข้อเสนอแนะ

1. ปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น เช่น เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีสเปรย์ไฟโรไลซิส เพราะสามารถเพิ่มปริมาณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
2. ศึกษาการเติมตัวทำละลายร่วม เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการละลายเข้ากันได้ดีขึ้นระหว่างสารตั้งต้นกับเอทานอล ซึ่งคาดว่าจะสามารถช่วยในการเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นซึ่งส่งผลให้ได้ค่าความร้อนที่สูงขึ้นด้วย
3. ศึกษาเกี่ยวกับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ เพื่อลดต้นทุน

## เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- กรมธุรกิจพลังงาน. 2550. ประกาศกรมธุรกิจพลังงานเรื่องกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2550. แหล่งที่มา : [www.doeb.go.th](http://www.doeb.go.th), 13 ตุลาคม 2552.
- พัชรภรณ์ ช่วยปลอด. 2550. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันสูง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- แม่น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. 2539. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เครื่องมือ. ครั้งที่ 1. ชวนพิมพ์, กรุงเทพฯ.
- วรदान์ มูลศรีแก้ว. 2551. การผลิตน้ำมันชีวภาพจากซังข้าวโพด ต้นสับดูดา และกากผลมะนาว และปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- ปรานค์สินันท์ โทธรัตน์. 2550. ทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดเบส. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ศิตา เบ็ญจพรกุลพงศ์. 2548. การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันแบบวิวิธพันธุ์ของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- อุทัย โสธนะพันธ์ และรพีพล ภโวาท, 2536 **Supercritical fluids** ตอนที่ 1 : หลักการเบื้องต้น. วารสารศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
- Ali, Y., and M. A. Hanna. 1994. Alternative diesel fuel from vegetable oils. **Bioresource Technology** 50: 153-163.
- Badal, C. S. and J. Woodward. 1996. **Fuel and chemical from biomass**, 1 st ed. Washington: ACS Publication Division.

- Barnwal, B. K. and M. P. Sharma. 2005. Prospects of biodiesel production from vegetable oil in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 9: 363-378.
- Cao, W., H. Han and J. Zhang. 2005. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. **Fuel** 84: 347-351.
- Chen, J. and W. Wu. 2003. Regeneration of Immobilized *Candida Antarctica* Lipase for Transesterification. **Journal of Bioscience and Bioengineering** 5: 466-469.
- Demirbas, A. 2002. Biodiesel from vegetable oils via Transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management** 43: 2349-2359.
- Demirbas, A. 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management** 44: 2093-2109.
- Didier, V., D. Combes and A. Marty. 1999. Continuous enzymatic transesterification of high oleic sunflower oil in packed bed reactor: Influence of the glycerol production. **Enzyme and Microbial Technology** 25: 194-200.
- Formo, M. W., ed. **Bailey Industrial Oil and Fat Products Volume 1**. 1 st ed. New York : John Wiley and son, 1979.
- Fukada, H., A. Kondo and H. Noda. 2001 Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering** 92: 405 - 416.
- Gerpen, J. V. Biodiesel processing and production. 2005 **Fuel Processing Technology** 86: 1097-1107.

- Jones, J.L. Converting Solid Wastes and Residues to Fuel. **Chemical Engineering**. 2(January 1978)
- Kohan, S.M. and Barkhordor, P.M. **Analysis for Federal fuels Biomass program. Thermochemical Conversion of Biomass to Fuels and Chemistry**. Production of oil and char pyrolysis of wood,1979
- Korbitz, W. 1999 Biodiesel Production in Europe and North America an Encouraging Prospect. **Renewable Energy** 16: 1078-1083.
- Kusdiana, D. and S. Saka. 2004 Effect of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology** 91: 289-295.
- Ling, X., A. Dalai., K. Bakhshi, M. J. Reaney and P. B. Hertz. 2001 Preparation and characterization of bio-diesel from various bio-oils. **Bioresource Technology** 80: 53-62.
- Lugue, M. D., M. Valcarcel and M. T. Tena. 1994. **Analytical Supercritical Fluid Extraction**. Germany : Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Ma, F. and M. A. Hanna. 1999. Biodiesel production: A review. **Bioresource Technology** 70:1-15.
- Madras, G., C. Kolluru and R. Kumar. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel** 83 (2004): 2028 - 2033.
- Meher, L. C., D. V. Sagar. and S. N. Naik. 2006 Technical aspect of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 10: 248-268

- Park, E. V. and A. V. Pizarro. 2003. Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth. **Process Biochemistry** 38: 1077-1082.
- Peng, J., P. Chen., H. Lau. and Z. Zheng. 2008. Upgrading of Bio-oil over aluminum Silicate in Supercritical Ethanol. **Energy & Fuels**. 22: 3489-3492.
- Peng, J., P. Chen., H. Lau and X. Zheng. 2009. Catalytic Upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol. **Bioresource Technol.** 100.
- Saka, S. and D. Kusdiana. 2001. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel** 80 : 194 - 200.
- Saka, S. and D. Kusdiana. 2001. Kinetic of Transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel** 80 : 693 - 698.
- Song, C., S. H. Chang and M. Isao. **Chemistry of Diesel Fuels**. 1 st ed. London: Taylor & Francis, 2000.
- Srivastava, A. and R. Pasad. 2000. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 4 : 111-133.
- Ulf, S., R. Sercheli and R. M. Vargas. 1998. Transesterification of Vegetable Oils: A review. **Journal of Brazilian Chemical Society** 9 : 199 - 210.
- Wang, L. and J. Yang. 2007. Tranesterification of soybean oil with nano-MgO or not insupercritical and subcritical methanol. **Fuel** 21:328-333
- Warabi, Y., D. Kusdiana and S. Saka. 2004. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource Technology** 91: 283 - 287.

- Yan, S., H. Lu and B. Liang. 2008a Supported CaO Catalysts Used in the Transesterification of Rapeseed Oil for the Purpose of Biodiesel Production. **Energy & Fuels** 22 : 646-651.
- Yan, S., O. S. Salley and Ng. K. Y. Simon. 2009b Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General** 360: 163–170.
- Yan, S., O. S. Salley and Ng. K. Y. Simon. 2009c. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General** 353 :203–212.





## การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดเบสจากสารละลายผสมของเกลือไนเตรตของโลหะ 2 ชนิด คือ MgO-ZnO โดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) โดยชนิดของเกลือโลหะที่ใช้ดังตารางที่ ก1

ตารางผนวกที่ ก1 มวลโมเลกุลของเกลือโลหะที่ใช้ในการทดลอง

ชนิดเกลือโลหะ	มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.41
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.47
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	106.00

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาณสารในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Mg/Zn เป็น 0.1 โดยแยกเป็น 2 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 การเตรียมสารละลายผสมของเกลือไนเตรตของโลหะ 2 ชนิด โดยใช้ 0.02 โมล  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  กับ 0.08 โมล  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ปริมาตรของสารละลายรวม 100 มิลลิลิตร สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ 0.02 โมล ต้องชั่งมา } 0.02 \times 256.41 = 5.1282 \text{ กรัม}$$

$$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ 0.08 โมล ต้องชั่งมา } 0.08 \times 297.47 = 23.80 \text{ กรัม}$$

ดังนั้นชั่ง  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  หนัก 5.1282 กรัมผสมกับ  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  หนัก 23.80 กรัม แล้วเติมน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตรเป็นตัวทำละลาย

ส่วนที่ 2 การคำนวณปริมาณสารของตัวตกตะกอน  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

เตรียมสารละลาย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ที่มีความเข้มข้น 1.025 โมลาร์ ปริมาตร 150 มิลลิลิตร ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร มี  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เท่ากับ 1.025 โมล

ปริมาตร 150 มิลลิลิตร มี  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เท่ากับ  $\frac{1.025}{1000} \times 150 = 0.15$  โมล

ดังนั้นต้องชั่ง  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $106 \times 0.15 = 15.90$  กรัม มาละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 150 มิลลิลิตร



การคำนวณปริมาณของแก๊สโซลีน และค่าความร้อนโดยเทียบต่อน้ำหนักของชีวมวล

ตารางผนวกที่ ข1 ร้อยละผลได้ของเหลว ปริมาณวัฏภาคสารอินทรีย์ และค่าความร้อน จากการทำให้ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

ร้อยละผลได้ของเหลว	50.19
ปริมาณส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์	18.72
ค่าความร้อน	26.32

การคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล

50.19 kg bio-oil	26.32 MJ	18.72 kg organic phase oil
100 kg biomass	kg organic phase oil	100 kg bio-oil

ได้ค่าเท่ากับ 2.47 MJ/kg biomass

ตารางผนวกที่ ข2 ร้อยละผลได้ของเหลว ปริมาณวัฏภาคสารอินทรีย์ และค่าความร้อน จากการทำให้ปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤตเอทานอลโดยใช้ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 8 เมกะปาสกาล โดยใช้อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันชีวภาพเท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก และใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO ที่อัตราส่วนโดย โมล Mg/Zn เท่ากับ 0.1 ในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนักรวมน้ำมันชีวภาพ

ร้อยละผลได้ของเหลว	91.08
ค่าความร้อน	32.97

การคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล

50.19 kg bio-oil	32.97 MJ	18.72 kg organic phase oil	91.08 organic phase oil
100 kg biomass	kg organic phase oil	100 kg bio-oil	100 organic phase oil

ได้ค่าเท่ากับ 2.82 MJ/kg biomass



ภาคผนวก ค  
ข้อมูลการวิเคราะห์ BET ตัวเร่งปฏิกิริยา

ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	3.281E+00 m <sup>2</sup> /g
Langmuir Surface Area.....	5.166E+00 m <sup>2</sup> /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	3.704E+00 m <sup>2</sup> /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	5.525E+00 m <sup>2</sup> /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	4.102E+00 m <sup>2</sup> /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	6.854E+00 m <sup>2</sup> /g
t-Method External Surface Area.....	3.212E+00 m <sup>2</sup> /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	6.893E-02 m <sup>2</sup> /g
DR Method Micro Pore Area.....	4.765E+00 m <sup>2</sup> /g

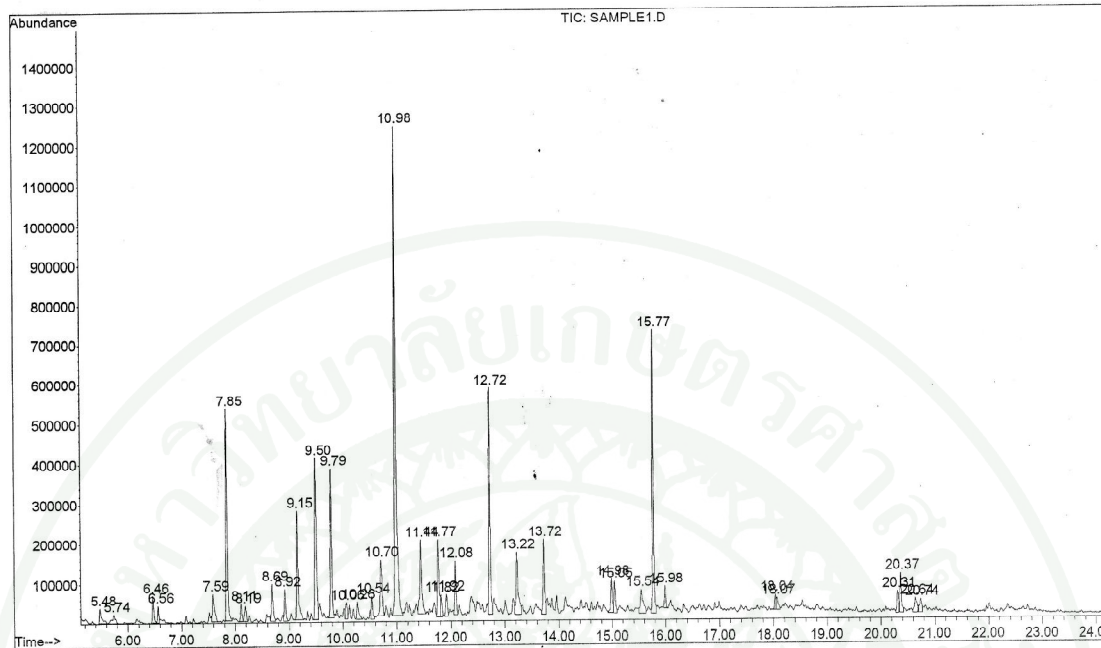
PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter	
less than 3613.2 Å at P/Po = 0.99467.....	1.125E-01 cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	1.121E-01 cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.120E-01 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	1.085E-01 cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.097E-01 cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	2.674E-03 cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	3.427E-03 cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume.....	3.279E-03 cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume.....	3.287E-03 cc/g

## PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	6.846E+02 Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	2.752E+01 Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	2.178E+01 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	2.752E+01 Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	2.178E+01 Å
DR Method Micro Pore Width .....	5.108E+01 Å
DA Method Pore Diameter (Mode).....	1.380E+01 Å





ภาพผนวกที่ 1 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

ตารางผนวกที่ ง1 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ง1 ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร

Peak	Component	% of Total
1	2-Furanmethanol	0.845
2	P-Xylene	0.698
3	2-Cyclopenten-1-one,2-methyl-	1.032
4	2-Furyl methyl ketone	0.564
5	2-Cyclopenten-1-one,3-methyl-	1.395
6	Phenol	7.222
7	2,4-Hexadiene, 2,5-dimethyl-	0.625
8	2-Cyclopenten-1-one,2,3-dimethyl-	1.132
9	2-Cyclopenten-1-one,2-hydroxy-3-methyl-	1.522
10	Phenol,2-methyl-	4.254
11	Phenol,4-methyl-	7.289
12	Phenol,2-methoxy-	5.282
13	Phenol,2,6-dimethyl-	0.764
14	2-Cyclopenten-1-one,3-ethyl-2-hydroxy-	0.821
15	Phenol,2-ethyl-	0.874
16	Phenol,2,3-dimethyl-	2.865
17	Phenol,4-ethyl-	19.281
18	Phenol,2-methoxy-4-methyl-	3.55
19	Benzaldehyde,4-methyl-	3.047
20	Benzofuran,4,7-dimethyl-	0.800
21	Phenol,3-ethyl-5-methyl-	1.025
22	Phenol,2-(1-methylethyl)-	1.824
23	Phenol,4-ethyl-2-methoxy-	7.366
24	Phenol,4-ethenyl-2-methoxy-	3.291
25	Phenol,2,6-dimethoxy-	2.822
26	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-	1.394
27	Cis-Isoeugenol	1.252

## ตารางผนวกที่ ง1 (ต่อ)

Peak	Component	% of Total
28	3-Methylidene-anti-tricyclo	1.729
29	Phenol,2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	8.676
30	2-tert-butyl-4-(hydroxymethyl)-5-formylfuran	0.771
31	Phenol,2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0.555
32	n-Tetradecane	0.555
33	Palmitic acid, methyl ester	0.905
34	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	1.457
35	n-Hexadecanoic acid	1.002
36	Heptacosane	0.805



ตารางผนวกที่ ง2 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ง2 ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร

Peak	Component	% of Total
1	cyclopentanone,2-methyl-	0.154
2	2-Butenoic acid, ethyl ester	0.159
3	cyclopentanone,3-methyl-	0.139
4	Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	0.254
5	Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	0.254
6	Benzene, ethyl-	0.230
7	o-Xylene	0.454
8	Pentanoic acid, ethyl ester	0.357
9	2-Cyclopenten-1-one,3-methyl-	0.806
10	2-Butenoic acid, ethyl ester	0.159
11	Phenol	5.719
12	2-Cyclopenten-1-one,3,4-dimethyl-	0.658
13	2-Cyclopenten-1-one,2,3-dimethyl-	1.207
14	Phenol,2-methyl-	3.619
15	Phenol,4-methyl-	6.137
16	Benzofuran,2-methyl-	0.922
17	Phenol,2-eythyl-	1.531
18	Phenol,3,4-dimethyl-	3.318
19	Phenol,4-ethyl-	21.983
20	Phenol,2-methoxy-4-methyl-	3.593
21	Benzofuran,4,7-dimethyl-	1.477
22	Phenol,2-ethyl-6-methyl-	1.724
23	Phenol,4-ethyl-3-methyl-	2.617
24	Phenol,4-propyl-	2.613
25	Phenol,4-ethyl-2-methoxy-	9.104
26	Thymol	1.616
27	Phenol,2,6-dimethoxy-	1.794

## ตารางผนวกที่ ง2 (ต่อ)

Peak	Component	% of Total
28	Phenol,2-methoxy-4-propyl-	1.908
29	Docosane	0.831
30	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	0.956
31	Hexadecanoic acid, ethyl ester	4.299
32	Linoleic acid ethyl ethyl ester	1.113
33	Ethyl Oleate	4.200
34	Octadecanoic acid, ethyl ester	0.800

## ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ-นามสกุล	นายอภิชาติ จินดารัตน์
เกิดวันที่	20 ธันวาคม 2527
สถานที่เกิด	อ่างทอง
ประวัติการศึกษา	ระดับอุดมศึกษา วศ.บ. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	20 ถนนประชาอุทิศ ตำบลตลาดหลวง อำเภอเมือง จังหวัดอ่างทอง 1400
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	-