



วิทยานิพนธ์

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโอเลอิน: ผลกระทบ
ของตัวทำละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์
ไนโตรเจน และฟอสฟอรัส และ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$

TRANSESTERIFICATION OF PALM OLEIN OIL: EFFECTS
OF SOLVENT, SULFUR, NITROGEN, AND PHOSPHOROUS
CONTAINING GROUP ACTIVATED CARBON AND
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ CATALYST

นายบุญเสริม ประสมศานติ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พ.ศ. 2551



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

สาขา

วิศวกรรมเคมี

ภาควิชา

เรื่อง ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโอเลอิน: ผลกระทบของตัวทำละลาย
ตัวเร่งปฏิกริยาคาร์บอนกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ ไนโตรเจน และฟอสฟอรัส และ
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$

Transesterification of Palm Olein Oil: Effects of Solvent, Sulfur, Nitrogen, and
Phosphorous Containing Group Activated Carbon and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ Catalyst

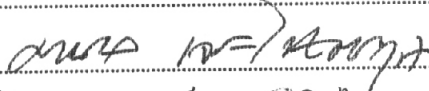
นามผู้วิจัย นายบุญเสริม ประสมสานต์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

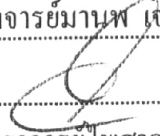
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

( รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

( ผู้ช่วยศาสตราจารย์มานพ เจริญไชยตระกูล, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

( รองศาสตราจารย์ไพศาล กองกาญจนาย, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

( รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ 4 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2551

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโอเลอิน: ผลกระทบของตัวทำละลาย ตัวเร่ง
ปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ ในไตรเจน และฟอสฟอรัส และ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$

Transesterification of Palm Olein Oil: Effects of Solvents, Sulfur, Nitrogen, and Phosphorous
Containing Group Activated Carbon and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ Catalyst

โดย

นายบุญเสริม ประสมสานต์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2551

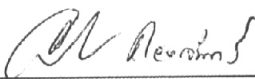
บุญเสริม ประสมสานต์ 2551: ปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโอเลอิน: ผลกระทบของตัวทำละลาย ตัวเร่งปฏิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ ใน โครเจน และฟอสฟอรัส และ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ ปริณูญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.

92 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโอเลอินโดยแบ่งการทดลองเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะปกติ คือ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ (0.1 เมกะปาสคาล) และที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล คือ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 12.2-12.8 เมกะปาสคาล การทดลองที่สภาวะเหนือวิกฤต ตรวจสอบผลของตัวเร่งปฏิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ ในโครเจน และฟอสฟอรัส และผลของตัวทำละลายอะซีโตน และบิวทานอล ต่อค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ โดยทำปฏิริยาในปฏิกรณ์แบบกะชนิด autoclave reactor ภายใต้บรรยากาศในโครเจน อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลเท่ากับ 1 ต่อ 30 เวลาการทำปฏิริยา 60 นาที พบว่าตัวเร่งปฏิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ ในโครเจน และฟอสฟอรัส ให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ 73.3-75.7 เปอร์เซ็นต์เท่ากับเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิริยา คือ 74.7 สำหรับผลของตัวทำละลายพบว่า การเติมตัวทำละลายส่งผลให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ลดลง ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เมื่อเติมบิวทานอล และอะซีโตน คือ 70.7 และ 43.4 ตามลำดับ

สำหรับปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะปกติ ทำปฏิริยาในขวดฟลอร์เรนซ์ซึ่งต่อกับอุปกรณ์ควบแน่นชนิดรีฟลักซ์ ตัวเร่งปฏิริยาที่ศึกษา คือ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ ใช้ปริมาณ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มโอเลอิน อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลเท่ากับ 1 ต่อ 30 เวลาการทำปฏิริยา 60 นาที ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ที่ 120, 400, 420, 450, 600 และ 800 องศาเซลเซียส ที่ปริมาณการเติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บน CaO คงที่เท่ากับ 38 เปอร์เซ็นต์ และผลของปริมาณ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บน CaO ปริมาณ 20, 30, 38, 50 และ 100 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 420 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิการแคลไซน์ 420 องศาเซลเซียส ให้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงสุด คือ 89.0 รองลงมา คือ ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 450, 120, 400, 600 และ 800 องศาเซลเซียส ได้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ 82.0, 62.4, 23.0, 0.1 และ 0.1 ตามลำดับ และพบว่าปริมาณการเติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ที่ดีที่สุดคือ 38 เปอร์เซ็นต์ โดยได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดที่ 89.0 เปอร์เซ็นต์ รองลงมา คือ ปริมาณการเติม 30, 50, 20, 100 และ 0 เปอร์เซ็นต์ ได้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ 84.1, 81.9, 75.5, 3.2 และ 1.1 ตามลำดับ

บุญเสริม ประสมสานต์^๑
ลายมือชื่อนิติ


ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

03 / 06 / 2551

Boonsirm Prasomsan 2008: Transesterification of Palm Olein Oil: Effects of Solvent, Sulfur Nitrogen, and Phosphorous Containing Group Activated Carbon and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ Catalyst. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Apinya Duangchan, Ph.D. 92 pages.

In this research, the transesterification reaction of palm olein oil was studied. The experiments were divided into two sections; transesterification reactions under conventional conditions at 60°C and 1 atm (0.1 MPa) and under supercritical methanol at 350°C and 12.2-12.8 MPa. For supercritical methanol transesterification reaction, the effects of sulfur, nitrogen, and phosphorous containing group activated carbons and effect of solvent i.e. butanol and acetone were investigated. The reactions were carried out in a stirred batch reactor (autoclave reactor) under nitrogen atmosphere with palm olein oil to methanol molar ratio of 1:30, and reaction time of 60 minutes. It was found that sulfur, nitrogen, and phosphorus containing group activated carbons provided the percentages of methyl esters of 73.3-75.7% close to 74.7% which was the percentage of methyl esters in non catalyst experiment. The effect of solvent was found that the existence of solvent decreased the percentage of methyl esters. Butanol and acetone provided the percentage of methyl esters of 70.7 and 43.4 respectively

For conventional transesterification reaction, the reactions were carried out in a florence flask connected with a reflux condenser. The $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ catalyst amount was 3 wt% of palm olein oil, palm olein oil to methanol molar ratio of 1:30, and reaction time of 60 minutes. The effects of calcination temperatures of 120, 400, 420, 450, 600 and 800°C with 38% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ loading and the effect of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ loading amounts of 20, 30, 38, 50 and 100% with calcination temperature of 420°C were investigated. It was found that the calcination temperature of 420°C provided the highest percentage of methyl esters (89.0%) followed by 450, 120, 400, 600 and 800°C which were 82.0, 62.4, 23.0, 0.1 and 0.1% respectively. The best $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ loading amount was 38% giving the highest percentage of methyl esters of 89.0% followed by 30, 50, 20, 100 and 0% which gave 84.1, 81.9, 75.5, 3.2, and 1.1% respectively.

Boonsirm Prasomsan

Student's signature

Apinya Duangchan

Thesis Advisor's signature

03 / 06 / 2008

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อภิญา ดวงจันทร์ ประธานกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ และขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.กานติส สุดสาคร ผศ.ดร.มานพ เจริญไชยตระกูล และ รศ.ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ที่กรุณา สละเวลาในการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ ดร.พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์ และดร.เกศินี เหมวิเชียร สังกัดกลุ่มวิจัยและพัฒนา สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ ที่กรุณาอบรมและวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ FTIR

ขอขอบคุณ ดร.พัชราภรณ์ ภูไพบูลย์ นักวิจัยเชี่ยวชาญ ฝ่ายเครื่องมือวิทยาศาสตร์กลาง มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่กรุณาวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยวิธีอะตอมมิกแอบซอร์บชัน

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ คุณชนาธิป อุทัย คุณปริญา บุญทัน คุณวิเชียร กลิ่นอบ และคุณยงยุทธ อินนุรักษ์ ที่กรุณาอบรม การใช้เครื่องมือและซ่อมแซมอุปกรณ์การทำวิจัย

ท้ายสุดขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อสุชีพและคุณแม่พรรัตน์ ประสมสานต์ ที่ให้ความรัก และกำลังใจแก่ข้าพเจ้าจนสามารถทำในสิ่งที่หวังได้สำเร็จ

บุญเสริม ประสมสานต์

เมษายน 2551

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	5
อุปกรณ์และวิธีการ	23
อุปกรณ์	23
วิธีการ	25
ผลและวิจารณ์	30
สรุปและข้อเสนอแนะ	45
สรุป	45
ข้อเสนอแนะ	46
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	47
ภาคผนวก	52
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์ค่าสะปอนิฟิเคชันและการคำนวณมวลโมเลกุล ของน้ำมันปาล์มโอเลอิน	53
ภาคผนวก ข การเตรียมสารตั้งต้น	56
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ค่า Fatty Acid Methyl Ester ในไบโอดีเซลโดย เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ และพื้นที่ใต้กราฟของโครมาโทแกรม	59
ภาคผนวก ง อุณหภูมิและความดันของการทดลองการผลิตไบโอดีเซลที่ สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล	87
ภาคผนวก จ ปริมาณพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์	90
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	92

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	องค์ประกอบของกรดไขมันหลักของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันเมล็ดในปาล์มดิบ	5
2	คุณสมบัติของไบโอดีเซลตามมาตรฐาน EN14214 และ ASTM D6751	8
3	เปรียบเทียบการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีการต่างๆ	17
4	ค่าคุณสมบัติของไบโอดีเซลที่ผลิตได้เปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานของไบโอดีเซล	43
ตารางผนวกที่		
ค1	การวิเคราะห์ผลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ข้อมูลจากโครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของโครมาโทแกรมในภาพภาคผนวก ค14	62
ง1	อุณหภูมิและความดันของการทดลองการผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา	88
ง2	อุณหภูมิและความดันของการทดลองการผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลที่เติมตัวทำละลาย	89
จ1	ปริมาณพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์	91

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแต่ละขั้นตอนจนได้กลีเซอรอลและเอสเทอร์	8
2	กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	10
3	ปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชันของกรดไขมัน	11
4	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ	12
5	กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	13
6	กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้แอลกอฮอล์ที่สถานะเหนือวิกฤต	15
7	ปฏิกรณ์แบบถังกวน (autoclave)	22
8	อุปกรณ์สำหรับการผลิตไบโอดีเซลที่สถานะปกติ	23
9	อินฟราเรดสเปกตรัมของถ่านกัมมันต์ธรรมชาติเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดซัลฟิวริก กรดไนตริก และกรดฟอสฟอริก	30
10	การสลายตัวด้วยความร้อน (DTA-TGA) ของ CaO ในบรรยากาศของอากาศ ที่อัตราการให้ความร้อน 10°C	32
11	การสลายตัวด้วยความร้อน (DTA-TGA) ของ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ ในบรรยากาศของอากาศ อัตราการให้ความร้อน 10°C	33
12	สมการการสลายตัวด้วยความร้อนของแคลเซียมไนเตรตภายใต้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอน	33
13	ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และผลผลิตเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอล 1:30 อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที	35
14	ผลของตัวทำละลายต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอล 1 ต่อ 30 ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที ที่สถานะเหนือวิกฤตของเมทานอล อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และที่สถานะอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส	37

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
15 ผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ และเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลเท่ากับ 1:30 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันปาล์มโอเลอิน อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที	40
16 ผลของปริมาณการเติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ ต่อค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ และเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลเท่ากับ 1:30 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันปาล์มโอเลอิน อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที	42
 ภาพผนวกที่	
ก1 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส	61
ก2 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส	62
ก3 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ถ่านกัมมันต์ 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอล ที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส	63

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
ค4 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีฟังก์ชันซัลเฟอร์ 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส	64
ค5 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจน 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส	65
ค6 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีฟังก์ชันฟอสฟอรัส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส	66
ค7 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส	67
ค8 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	68
ค9 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อบิวทานอลที่ 1:2 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส	69

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่		หน้า
ก10	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่ออะซีโตนที่ 1:2 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส	70
ก11	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเตตระไฮโดรฟูแรนที่ 1:2 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส	71
ก12	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $38\%Ca(NO_3)_2/CaO$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	72
ก13	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $38\%Ca(NO_3)_2/CaO$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	73
ก14	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $38\%Ca(NO_3)_2/CaO$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	74
ก15	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $38\%Ca(NO_3)_2/CaO$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	75

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
ก16	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 38%Ca(NO ₃) ₂ /CaO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 76
ก17	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 38%Ca(NO ₃) ₂ /CaO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 77
ก18	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0%Ca(NO ₃) ₂ /CaO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 78
ก19	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Ca(NO ₃) ₂ /CaO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 79
ก20	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ca(NO ₃) ₂ /CaO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 80
ก21	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 50%Ca(NO ₃) ₂ /CaO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 81

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
ก22	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $100\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
	82

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

ASTM	= American Society for Testing and Materials
DTA/TGA	= Differential Thermal Analysis/Thermogravimetric Analysis
FAME	= Fatty Acid Methyl Ester
CaO	= Calcium Oxide
Ca(NO ₃) ₂	= Calcium Nitrate
FTIR	= Fourier Transform Infrared Spectroscopy
KOH	= Potassium Hydroxide
THF	= Tetrahydrofuran

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโอเลอิน: ผลกระทบของตัวทำละลาย
ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ ในไนโตรเจน และฟอสฟอรัส และ
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$

**Transesterification of Palm Olein Oil: Effects of Solvent, Sulfur, Nitrogen, and
Phosphorous Containing Group Activated Carbon and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ Catalyst**

คำนำ

แหล่งพลังงานที่ถูกนำมาใช้มากที่สุดในปัจจุบัน คือ พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (ปิโตรเลียม ถ่านหิน และก๊าซธรรมชาติ) ซึ่งเป็นพลังงานที่ทดแทนไม่ได้และจะถูกใช้หมดไปในอนาคต ปริมาณความต้องการการใช้พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลมีค่าเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำมันดีเซลซึ่งเป็นพลังงานหลักในระบบการขนส่งของประเทศไทย จากการที่น้ำมันดีเซลมีราคาสูงขึ้น และมลภาวะจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงเป็นปัญหาที่ต้องแก้กันอย่างเร่งด่วน ทำให้เกิดงานวิจัยแหล่งพลังงานทางเลือกอื่นๆ ซึ่งแหล่งพลังงานทางเลือกที่รัฐบาลไทยสนใจพัฒนา ได้แก่ พลังงานก๊าซชีวภาพ พลังงานชีวมวล พลังงานแสงอาทิตย์ และโดยเฉพาะอย่างยิ่งพลังงานไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล คือ น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีคุณสมบัติเทียบเท่าน้ำมันดีเซล มีองค์ประกอบเป็นอัลคิลเอสเทอร์สายโซ่สั้นตามมาตรฐานของ EN14214 หรือ ASTM 6751-02 ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีจุดเด่นกว่าน้ำมันดีเซล คือ ไม่มีองค์ประกอบของกำมะถัน เมื่อเผาไหม้ไม่ทำให้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ซึ่งเป็นก๊าซพิษ เกิดเขม่าน้อยกว่าน้ำมันดีเซล ไบโอดีเซลย่อยสลายได้เองโดยธรรมชาติ รวมทั้งสามารถผลิตได้จากแหล่งพลังงานทดแทน เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ ซึ่งวัตถุดิบเหล่านี้เป็นแหล่งพลังงานที่ยั่งยืน ไบโอดีเซลจึงมีศักยภาพในการแก้ปัญหาเศรษฐกิจและปัญหาสิ่งแวดล้อมได้

ไบโอดีเซลผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ และได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและกลีเซอรอล การผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทยนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งพบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้เร็ว แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถแตกตัวในแอลกอฮอล์และให้อิออนของโลหะซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชันกับกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืช ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสบู่ ทำให้เกิดความยุ่งยากในขั้นตอนการล้างไบโอดีเซล เนื่องจากเมื่อ

สบู่ผสมกับน้ำและน้ำมันจะได้มีลชั้นที่เสถียร ทำให้แยกไบโอดีเซลออกได้ยาก นอกจากนี้การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ยากจึงไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้จากปัญหาเหล่านี้ทำให้งานวิจัยในปัจจุบันสนใจศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ซึ่งไม่ก่อให้เกิดสบู่และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ อีกวิธีหนึ่ง คือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้แอลกอฮอล์เหนือสภาวะวิกฤตทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืช กระบวนการนี้มีจุดเด่นคือ อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณร้อยละของไบโอดีเซลสูง แต่มีจุดด้อย คือ เครื่องปฏิกรณ์ต้องทนความดันสูงได้ และใช้พลังงานมาก ซึ่งทำให้ค่าอุปกรณ์และค่าดำเนินการผลิตมีราคาแพง ดังนั้นงานวิจัยที่ผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีนี้จึงมุ่งเน้นไปทางการลดสภาวะที่รุนแรงของปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซล 350 องศาเซลเซียส โดยต้องการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์และผลของตัวทำละลายต่อปริมาณเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ และศึกษาการผลิตไบโอดีเซลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยต้องการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ ต่อปริมาณเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์

วัตถุประสงค์

1. ผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอินที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลโดยศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ ฟอสฟอรัส และไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ และผลของตัวทำละลายบิวทานอลและอะซีโตน ต่อค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์

2. ผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอินที่สภาวะปกติโดยศึกษาผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ และปริมาณการเติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บน CaO ต่อค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์

ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไม่เกิน 13.9 เมกะปาสคาล เวลาการทำปฏิกิริยา 60 นาที โดยใช้ปฏิกรณ์แบบกะชนิด autoclave reactor ปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่

หมู่ฟังก์ชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ ไนโตรเจน และฟอสฟอรัส

ตัวทำละลายอะซีโตน และบิวทานอล โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อตัวทำละลายเท่ากับ 1 ต่อ 2

2. ศึกษาปัจจัยของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ ที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ เวลาการทำปฏิกิริยา 60 นาที โดยทำปฏิกิริยาในขวดฟลอร์เรนส์ชนิด 2 คอ ซึ่งต่อกับอุปกรณ์ควบแน่นชนิดรีฟลักซ์ ปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่

อุณหภูมิการแคลไซน์ คือ 120, 400, 420, 450, 600 และ 800 องศาเซลเซียส

ปริมาณการเติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บน CaO คือ 0, 20, 30, 38, 50, และ 100 เปอร์เซ็นต์

3. วิเคราะห์คุณสมบัติไบโอดีเซลที่ได้จากสภาวะที่ดีที่สุด ได้แก่ ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ความหนาแน่น ความหนืด จุดหมอกควัน จุดไหลเท จุดวาบไฟ เปรียบเทียบกับมาตรฐาน ASTM 6751-02

การตรวจเอกสาร

น้ำมันปาล์ม

1. องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันปาล์ม

ผลปาล์มน้ำมันให้น้ำมันปาล์ม 2 ชนิด คือ น้ำมันที่สกัดได้จากเปลือกนอกของผลปาล์มซึ่งเรียกว่า น้ำมันปาล์ม และน้ำมันที่สกัดได้จากเนื้อของเมล็ดในปาล์มซึ่งเรียกว่า น้ำมันเมล็ดในปาล์ม น้ำมัน 2 ชนิดนี้มีองค์ประกอบกรดไขมันที่แตกต่างกันแสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 องค์ประกอบของกรดไขมันหลักของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันเมล็ดในปาล์มดิบ

กรดไขมัน	เปอร์เซ็นต์กรดไขมันใน น้ำมันปาล์มดิบ (crude palm oil)	เปอร์เซ็นต์กรดไขมันใน น้ำมันเมล็ดในปาล์มดิบ (crude palm kernel oil)
C6:0 (caproic acid)	0	0.1-0.5
C8:0 (acrylic acid)	0	3.4-5.9
C10:0 (capric acid)	0	3.3-4.4
C12:0 (lauric acid)	0.1-0.4	46.3-51.1
C14:0 (myristic acid)	1.0-1.4	14.3-16.8
C16:0 (palmitic acid)	40.9-47.5	6.5-8.9
C16:1 (palmitoleic acid)	0-0.6	0
C18:0 (stearic acid)	3.8-4.8	1.6-2.6
C18:1 (oleic acid)	36.4-41.2	13.2-16.4
C18:2 (linoleic acid)	9.2-11.6	2.2-3.4
C18:3 (linolenic acid)	0-0.5	0
C20:0 (arachidic acid)	0-0.8	0

ที่มา: กรมวิชาการเกษตร (2548)

น้ำมันปาล์มทั้ง 2 ชนิดมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในกรดไขมันระหว่าง 6 ถึง 20 ตัว และมีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวที่แตกต่างกัน โดยทั่วไปน้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวต่ำจะมีค่าไอโอดีนต่ำ และน้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงจะมีค่าไอโอดีนจะสูงขึ้น ซึ่งค่าไอโอดีนของน้ำมันพืชจะเป็นดัชนีบอกความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์ของน้ำมันพืช โดยน้ำมันที่มีค่าไอโอดีนสูงจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์ได้ง่าย เมื่อเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์แล้ว น้ำมันพืชจะมีความหนืดมากขึ้น

2. คุณสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของน้ำมันพืช

การใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลพบว่า น้ำมันพืชมีค่าความร้อนประมาณร้อยละ 83-85 ของน้ำมันดีเซล และมีคุณสมบัติการระเหยตัวได้น้อยมาก ทำให้เมื่อป้อนเข้าสู่ห้องเผาไหม้จะจุดระเบิดได้ช้ากว่า และมีกากคาร์บอนหลงเหลือหลังการเผาไหม้มากกว่าน้ำมันดีเซล

น้ำมันพืชส่วนใหญ่มีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซล 11-17 เท่า ทำให้หัวฉีดฉีดน้ำมันให้เป็นฝอยยาก เป็นอุปสรรคต่อการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิงเข้าสู่ห้องเผาไหม้และการสันดาปจะไม่สมบูรณ์ และถ้าอุณหภูมิตัวลงน้ำมันพืชจะยิ่งมีความหนืดสูงขึ้นจนเกิดเป็นไข ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการป้อนเชื้อเพลิงในบางพื้นที่และบางฤดูกาลที่มีอุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ น้ำมันพืชอาจเกิดการปนเปื้อนกับน้ำมันหล่อลื่นทำให้น้ำมันหล่อลื่นเกิดเป็นเจล ทำให้สมรรถนะของเครื่องยนต์ลดลง การใช้ น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรงจึงไม่เหมาะสม

ปัญหาเหล่านี้เกี่ยวข้องกับไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่และมวลโมเลกุลสูง ดังนั้นการทำให้ไตรกลีเซอไรด์มีขนาดเล็กลงจะสามารถแก้ปัญหาได้ ซึ่งวิธีลดขนาดของไตรกลีเซอไรด์เพื่อนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลที่ได้รับการยอมรับตามมาตรฐาน ASTM คือ การนำไตรกลีเซอไรด์มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

ไบโอดีเซล

“ไบโอดีเซล” ในความหมายของสากลจะหมายถึง เชื้อเพลิงที่มีส่วนประกอบเป็น อัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันชนิดสายโซ่ตรง (alkyl ester of long chain free fatty acid) ผลิตจาก ไขมันพืชหรือไขมันสัตว์ และอยู่ภายใต้มาตรฐาน EN14214 หรือ ASTM6751-02

การผลิตไบโอดีเซลต้องผ่านกระบวนการแปรรูปด้วยกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า “ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน” ซึ่งน้ำมันหรือไข (ไตรกลีเซอไรด์) จะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ชนิด สายโซ่ตรงได้ผลิตภัณฑ์เป็นมอนออัลคิลเอสเทอร์และผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นกลีเซอรอล

ไบโอดีเซลบริสุทธิ์สามารถนำไปใช้ได้กับเครื่องยนต์ดีเซล ไบโอดีเซลชนิดนี้จะเรียกว่า “B100” ตัวเลขหลังตัวอักษร B จะหมายถึง เปอร์เซ็นต์ของไบโอดีเซล B100 ในส่วนผสมระหว่าง B100 กับ ปิโตรดีเซล (petrodiesel) เช่น ส่วนผสมระหว่าง B100 20% กับปิโตรดีเซล 80% จะเรียกว่า “B20”

1. คุณภาพของไบโอดีเซล

ตามมาตรฐาน ASTM6751-02 กำหนดให้ไบโอดีเซลมีปริมาณกลีเซอรอลไม่เกิน 0.24 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์สุดท้าย ความหมายของมาตรฐานอธิบายได้ดังนี้ เมื่อพิจารณาโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ 1 โมเลกุล จะสามารถทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันอย่างสมบูรณ์หรือทำปฏิกิริยาบางส่วนกับแอลกอฮอล์ก็ได้ ดังนั้นผลิตภัณฑ์สุดท้ายจาก ปฏิกิริยาดังกล่าวอาจมีไตรกลีเซอไรด์ที่ทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ซึ่งอยู่ในรูปของมอนอกลิเซอไรด์ และไดกลีเซอไรด์เป็นองค์ประกอบ ในโครงสร้างของสารทั้ง 2 ชนิดจะมีหมู่ฟังก์ชันบางส่วน เหมือนกับกลีเซอรอล กลีเซอรอลเสมือนที่อยู่ในโครงสร้างที่ทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์นี้ถูกเรียกว่า bound glycerol เนื่องจากกลีเซอรอลดังกล่าวสร้างพันธะ (bound) เกาะอยู่กับโครงสร้างของ กลีเซอไรด์ กลีเซอรอลเสมือนทำให้ไตรกลีเซอไรด์ที่ทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์สามารถละลายอยู่ได้ทั้ง ในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลและในกลีเซอรอลที่จะต้องถูกกำจัดออกไป จำนวนกลีเซอรอลทั้งหมดคิด จากผลรวมของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลเสมือน

ยกตัวอย่างเช่น ไตรโอเลอิน (triolein) ซึ่งเป็นไตรกลีเซอไรด์ที่มีหมู่ของกรดไขมันทั้ง 3 หมู่ เป็น กรดโอเลอิก (oleic acid) ไตรโอเลอิน 1 โมล มีมวลโมเลกุล 885.46 กรัม เมื่อทำปฏิกิริยา

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอย่างสมบูรณ์ จะได้กลีเซอรอล 1 โมล ซึ่งมีมวลโมเลกุล 92.10 กรัม คิดเสมือนว่ามีกลีเซอรอลในไตรโอเลอิน $92.10/885.46 = 0.104$ หรือ 10.4 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นถ้าไตรโอเลอินทำปฏิกิริยาแล้วได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายมีส่วนผสมของกลีเซอรอล 0.24 เปอร์เซ็นต์ ตามมาตรฐาน ASTM6751-02 จะหมายความว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิด

$$\frac{10.4 - 0.24}{10.4} \times 100 = 97.7 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

ไบโอดีเซลตามมาตรฐานสากลจะมีคุณสมบัติดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 คุณสมบัติของไบโอดีเซลตามมาตรฐาน EN14214 และ ASTM D6751

คุณสมบัติ	หน่วย	EN14214	ASTM D6751
ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 15 °C	kg/m ³	860-900	
ความหนืดที่อุณหภูมิ 40 °C	mm ² /s	3.5-5.0	1.9-6.0
จุดวาบไฟ	°C	≥120	≥130
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (ระยะเวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส)	Rating	ไม่เกินข้อกำหนด class 1	ไม่เกินข้อกำหนด no. 3
ค่าความเป็นกรด	mg KOH/g	≤ 0.5	≤ 0.8
ค่าไอโอดีน		≤ 120	-
จุดไหลเท	°C	-	-15-10
จุดหมอกควัน	°C	-	-3-12
เลขซีเทน		≥ 51	≥ 47
ปริมาณเอสเทอร์	%(m/m)	≥ 96.5	-
ปริมาณไดโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์	%(m/m)	≤ 12	-
ปริมาณพอลิเมทิลเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว (พันธะคู่ ≥ 4)	%(m/m)	≤ 1	-
ปริมาณเมทานอล	%(m/m)	≤ 0.2	-
ปริมาณมอนอกลิเซอไรด์	%(m/m)	≤ 0.8	-
ปริมาณไดกลีเซอไรด์	%(m/m)	≤ 0.2	-
ปริมาณไตรกลีเซอไรด์	%(m/m)	≤ 0.2	-

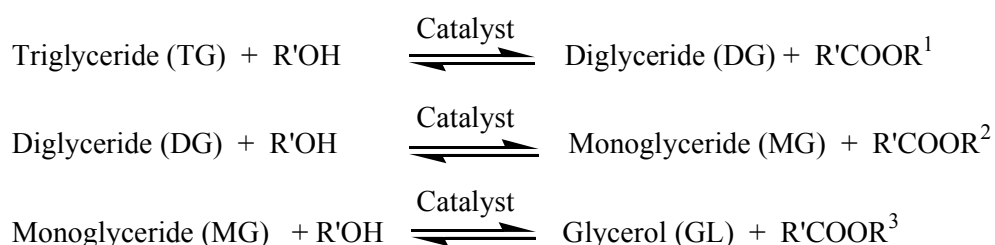
ตารางที่ 2 (ต่อ)

คุณสมบัติ	หน่วย	EN14214	ASTM D6751
ปริมาณกลีเซอรอลอิสระ	%(m/m)	≤ 0.02	≤ 0.02
ปริมาณกลีเซอรอลทั้งหมด	%(m/m)	≤ 0.25	≤ 0.24
ปริมาณกำมะถัน	mg/kg	≤ 10	≤ 500
ปริมาณฟอสฟอรัส	mg/kg	≤ 10	≤ 10
ปริมาณเถ้าซัลเฟอร์	%(m/m)	≤ 0.02	≤ 0.02
ปริมาณถ่านคอนราดสัน	%(m/m)	≤ 0.3	≤ 0.05
ปริมาณน้ำ	mg/kg	≤ 500	-
ปริมาณโลหะหมู่ 2 (แคลเซียม และ แมกนีเซียม)	mg/kg	≤ 5	-
ปริมาณโลหะหมู่ 1 (โซเดียม และ โพแทสเซียม)	mg/kg	≤ 5	-
ค่าการกลั่น T90	°C	-	≤ 360

ที่มา: สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (2548)

2. ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification reaction)

ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) และกลีเซอรอล ดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแต่ละขั้นตอนจนได้กลีเซอรอลและเอสเทอร์

R^1, R^2 และ R^3 คือ หมู่อัลคิลที่เป็นสายโซ่ยาวมีจำนวนคาร์บอนอยู่ในช่วงระหว่าง C_8 ถึง C_{18}

โดยอัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์และไตรกลีเซอไรด์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสมบูรณ์เท่ากับ 3:1 แต่เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ ดังนั้นในการผลิตต้องมีการใส่แอลกอฮอล์มากเกินไป เพื่อให้ปฏิกิริยาเลื่อนไปทางขวามากขึ้น ซึ่งจะได้แอลกอฮอล์มากขึ้น และแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้ คือ เมทานอล และเอทานอล เพราะมีราคาถูกและมีความว่องไวต่อปฏิกิริยา สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็ว ละลายในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสได้ง่าย

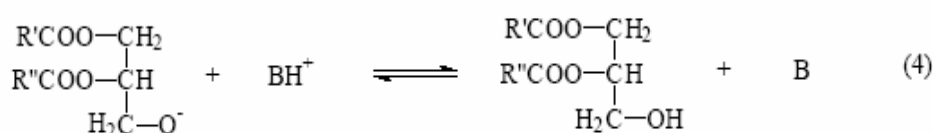
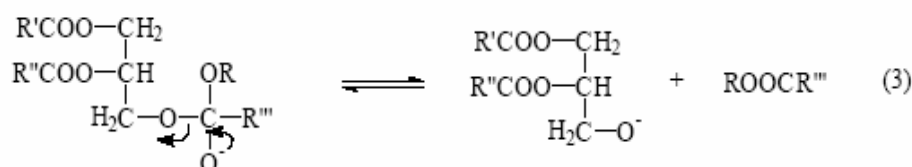
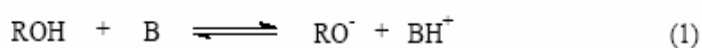
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายประเภท เช่น กรด เบส เอนไซม์ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์ และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งใช้เพียงแอลกอฮอล์เหนือสถานะวิกฤต

2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน โดยขั้นตอนที่ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสจะเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เกิดเป็นอัลคอกไซด์ (alkoxide, RO^-) และโปรตอนเนต ($\text{protonated catalyst, BH}^+$) ในขั้นตอนที่ 2 อัลคอกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นสารมัธยันต์เตตระฮีดรอล ($\text{tetrahedral intermediate}$) และขั้นตอนสุดท้าย แอนไอออนของไตรกลีเซอไรด์จะทำปฏิกิริยากับโปรตอนเนตเกิดเป็นไตรกลีเซอไรด์และให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสกลับคืนมาซึ่งกลไกของปฏิกิริยาจะกลับไปขั้นตอนที่ 1 ใหม่ แล้วให้อัลคิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลออกมาดังภาพที่ 2

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ มีราคาถูกและสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็ว แต่มีข้อเสีย คือ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อน้ำอยู่ในปฏิกิริยา และหากมีกรดไขมันอิสระอยู่ในน้ำมันอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชัน ($\text{saponification reaction}$) ดังแสดงในภาพที่ 3 ซึ่งปฏิกิริยานี้จะก่อให้เกิดสบู่แล้วเกิดเป็นชั้นอิมัลชันของน้ำและน้ำมัน ทำให้แยกไบโอดีเซลออกจากน้ำล้างยากซึ่งทำให้สิ้นเปลืองน้ำจำนวนมากในขั้นตอนการล้างไบโอดีเซล ดังนั้นน้ำมันที่จะนำมาผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสจึงไม่ควรมือน้ำหรือกรดไขมันอิสระปะปนอยู่

จากข้อจำกัดนี้ทำให้การใช้น้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วซึ่งมีกรดไขมันอิสระสูงมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลยังไม่เป็นทางเลือกที่ดีนัก แต่ถ้าต้องการที่จะใช้น้ำมันชนิดนี้เป็นวัตถุดิบก็สามารถทำได้ แต่ต้องนำไปกำจัดกรดไขมันอิสระออกก่อนโดยใช้กรดซัลฟิวริกมาเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ เมทานอลกับกรดไขมันอิสระ เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะได้น้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระน้อยกว่า 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 2 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่มา: Schuchardt *et al.* (1998)

2.1.1 ผลของอุณหภูมิ

Darnoko and Cheryan (2000) ศึกษาการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและใช้ KOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 1% ของน้ำหนักน้ำมันปาล์ม อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันถั่วเหลืองเท่ากับ 6 ต่อ 1 โดยกำหนดอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา คือ 50, 55, 60 และ 65 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิสูงจะได้ค่าเปอร์เซ็นต์

เมทิลเอสเทอร์สูงกว่าที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง น้ำมันจะมีความหนืดน้อยลง ทำให้น้ำมันผสมกับเมทานอลได้ดี

2.1.2 ผลของตัวทำละลายต่อปฏิกิริยา

Boocock *et al.* (1998) ได้ศึกษาการเติมเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) ซึ่งเป็นตัวทำละลายร่วมช่วยให้แอลกอฮอล์กับน้ำมันละลายกันได้ดีขึ้น พบว่าสามารถเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ และวิธีการแยกไบโอดีเซลจากของผสมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดนั้นสามารถทำได้หลายวิธี แต่ที่ใช้ได้ผลดีที่สุด คือ การใช้น้ำอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ล้างเมทานอลออกซึ่งจะทำให้ได้ไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์ถึง 99 เปอร์เซ็นต์



ภาพที่ 3 ปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชันของกรดไขมัน

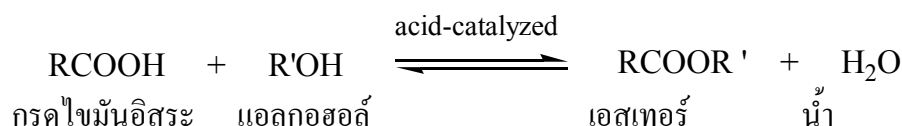
ที่มา: Schuchardt *et al.* (1998)

Meher *et al.* (2004) ศึกษาการใช้เตตระไฮโดรฟูแรน (THF) ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันมะพร้าว โดยเตตระไฮโดรฟูแรนมีจุดเดือดใกล้เคียงกับเมทานอล คือ 67 องศาเซลเซียส และไม่ทำปฏิกิริยากับเมทานอล โดยในการศึกษาใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรของเตตระไฮโดรฟูแรนต่อเมทานอล (ปริมาตร/ปริมาตร) เท่ากับ 0.87 และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์ พบว่าได้เมทิลเอสเทอร์ 99 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 1 นาที

Kulkarni *et al.* (2006) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันคาโนลา (canola oil) ต่อเมทานอลต่อเอทานอลเป็น 1:3:3 และใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าปฏิกิริยาเกิดได้เร็วกว่าเมื่อใช้อัตราส่วน 1:6:0 โดยอธิบายว่า เอทานอลมีค่าการละลายในน้ำมันมากกว่าเมทานอลจึงช่วยให้เกิดการผสมและเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้เมทานอลเพียงอย่างเดียว

2.2 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) หรือกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ในการผลิตไบโอดีเซลมีข้อดี คือ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูก และสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) เพราะสามารถเปลี่ยนกรดไขมันอิสระที่มีมากในน้ำมันที่ผ่านการปรุงอาหารแล้วให้เป็นเอสเทอร์ได้ดังแสดงดังภาพที่ 4 แต่ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน คือ น้ำ ซึ่งน้ำทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดลดลงอย่างมาก ทำให้เอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันลดลง (Kusdiana and Saka, 2004) นอกจากนี้อัตราการเร่งปฏิกิริยาดำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบส และยังไม่ค่อยมีความเหมาะสมในระดับอุตสาหกรรมเนื่องจากสามารถกักคร่อนอุปกรณได้มาก



ภาพที่ 4 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

ที่มา: Schuchardt *et al.* (1998)

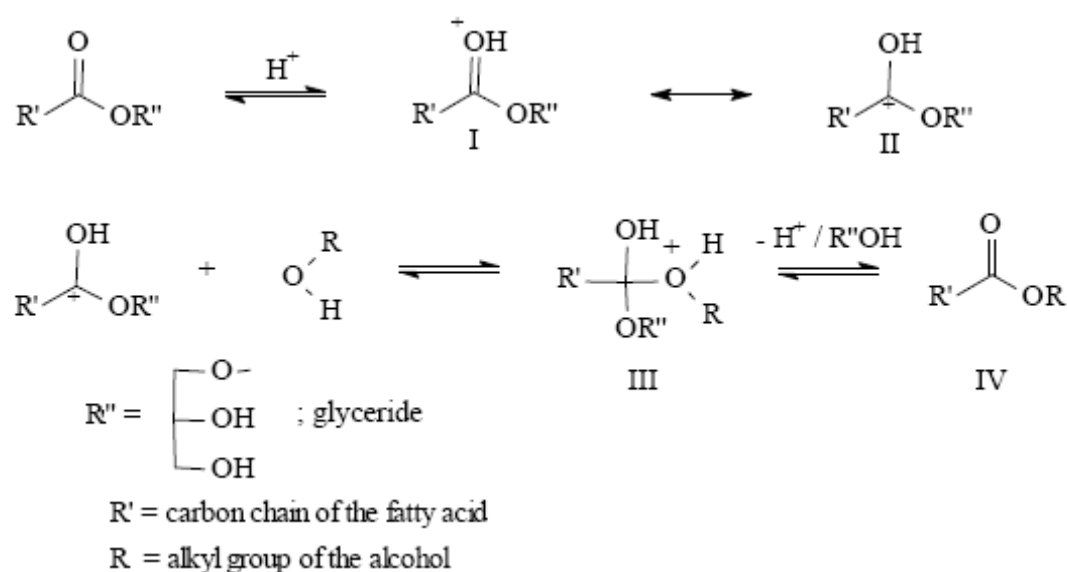
กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 5 โดยหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) ของมอนอกลิเซอไรด์จะรับโปรตอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดเกิดเป็นคาร์โบแคตไอออน (carbocation) ซึ่งคาร์โบแคตไอออนจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เกิดเป็นสารมัธยันต์เตตระฮีดรอล (tetrahedral) ในขั้นตอนสุดท้ายจะกำจัดโปรตอนและกลีเซอรอลออกได้เป็นเอสเทอร์

จากการทดลองของ Freedman (1984) เมื่อใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชเท่ากับ 30 ต่อ 1 และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 69 ชั่วโมง น้ำมันพืชจะเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้ 90 เปอร์เซ็นต์

2.3 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ไลเปสเป็นเอนไซม์ที่จัดอยู่ในกลุ่มไฮโดรเลส (hydrolases) ที่ได้จากสิ่งมีชีวิตตามธรรมชาติ ได้แก่ พืช สัตว์ และจุลินทรีย์ โดยไลเปสมีความสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ในการย่อยสลายไขมัน และไลเปสยังสามารถเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิตไบโอดีเซลอีกด้วย

ข้อดีของการใช้ไลเปส คือ สามารถแยกไลเปสออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้ไลเปสยังมีความเสถียรในความร้อนด้วย อย่างไรก็ตามไลเปสก็มีข้อเสีย คือ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง อีกทั้งยังมีปัญหาเรื่องความคงตัวของไลเปส ซึ่งการตรึงเอนไซม์ไลเปสก่อนที่จะนำเอนไซม์ไปใช้เป็นวิธีในการช่วยลดปัญหานี้ลงได้ รายงานการวิจัยในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เอนไซม์ไลเปสมีดังต่อไปนี้



ภาพที่ 5 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่มา: Schuchardt *et al.* (1998)

Kose *et al.* (2002) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดฝ้ายโดยใช้เอนไซม์ตรึงรูปจาก *C. antarctica* สภาพที่เหมาะสมในการทดลอง คือ ความเข้มข้นเอนไซม์ 30 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อ

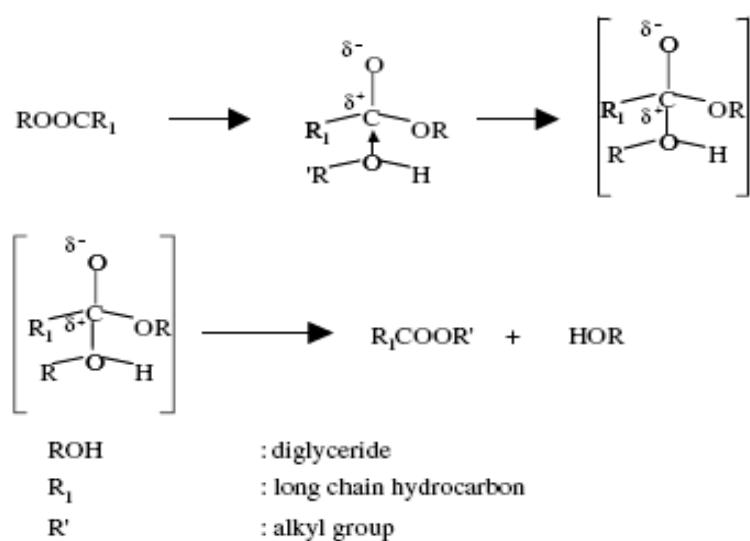
แอลกอฮอล์เท่ากับ 1:4 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ได้ผลผลิตสูงสุดเท่ากับ 91.5 เปอร์เซ็นต์

Dossat *et al.* (2002) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดดอกทานตะวันโดยใช้เอนไซม์ไตร์ริงรูปในสารละลายอินทรีย์ n-hexane และใช้แบบจำลองแบบ Ping Pong Bi Bi เพื่ออธิบายจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าเมื่อใช้สารตั้งต้นในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเท่ากับ 1:3 จะให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 65 เปอร์เซ็นต์

2.4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ของไหลเหนือสถานะวิกฤต

สำหรับการใช้แอลกอฮอล์ที่สถานะเหนือวิกฤตเพื่อแปลงสภาพจากน้ำมันพืชเป็นไบโอดีเซลจะมี 2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นควบคู่กันภายในกระบวนการ คือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และอัลคิลเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมัน วิธีการใช้แอลกอฮอล์ที่สถานะเหนือวิกฤตนี้มีข้อดีกว่าวิธีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสั้นกว่าไบโอดีเซลที่ได้มีความบริสุทธิ์มากกว่า กระบวนการแยกและเพิ่มความบริสุทธิ์ให้ไบโอดีเซลทำได้ง่ายและไม่มีข้อจำกัดในเรื่องของน้ำและกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมัน แต่กลับเป็นข้อได้เปรียบเนื่องจากน้ำจะช่วยให้แยกไบโอดีเซลและกลีเซอรอลได้ง่ายขึ้น ส่วนกรดไขมันอิสระก็สามารถเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้จากปฏิกิริยาเมทิลเอสเทอร์ฟิเคชันที่เกิดควบคู่กับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ส่วนข้อเสียของวิธีการนี้คือ ค่าปฏิบัติการต่างๆมีราคาแพงเนื่องจากการควบคุมความดันและอุณหภูมิในช่วงที่สูง

กลไกปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้แอลกอฮอล์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤตแสดงดังภาพที่ 6 เมื่อสถานะความดันสูง ทำให้โมเลกุลของแอลกอฮอล์เข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นอัลคิลเอสเทอร์และไดกลีเซอไรด์ จากนั้นโมเลกุลของแอลกอฮอล์จะทำปฏิกิริยากับไดกลีเซอไรด์ต่อไปเกิดเป็นอัลคิลเอสเทอร์และมอนอกลิเซอไรด์สุดท้ายแอลกอฮอล์จะทำปฏิกิริยากับมอนอกลิเซอไรด์ได้เป็นอัลคิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล



ภาพที่ 6 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้แอลกอฮอล์ที่สถานะเหนือวิกฤต

ที่มา: Kusdiana and Saka (2004)

งานวิจัยของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้แอลกอฮอล์ที่สถานะเหนือวิกฤตมีดังนี้

Saka and Kusdiana (2001) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้น้ำมันจากเมล็ดเรพ (rapeseed oil) และเมทานอลเหนือสภาวะวิกฤต ในอัตราส่วนโดยโมลน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1 ต่อ 42 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 95 เปอร์เซ็นต์

Warabi *et al.* (2004) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้น้ำมันจากเมล็ดเรพ และแอลกอฮอล์เหนือสภาวะวิกฤตที่แตกต่างกัน 5 ชนิดคือ เมทานอล เอทานอล 1-โพรพานอล 1-บิวทานอล และ 1-ออกทานอล โดยอัตราส่วนโมลน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1 ต่อ 42 พบว่าแอลกอฮอล์ที่มีหมู่อัลคิลที่สั้นจะให้ร้อยละของอัลคิลเอสเทอร์ หรือไบโอดีเซลสูงกว่าแอลกอฮอล์ที่มีหมู่อัลคิลที่ยาว โดยค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้เมื่อใช้เมทานอลเท่ากับ 100 ร้อยลงมา คือ เอทานอล 1-โพรพานอล 1-บิวทานอล และ 1-ออกทานอลได้ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 95, 85 และ 62 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

Madras *et al.* (2004) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้น้ำมันดอกทานตะวัน แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือวิกฤต ในอัตราส่วนโดยโมลน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1 ต่อ 40 โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ชุด ชุดแรกใช้เมทานอลเหนือสภาวะวิกฤต ชุดที่สองใช้เอทานอลเหนือสภาวะวิกฤตในการทำปฏิกิริยา พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้ง 2 ชุด เท่ากับ 80-100 เปอร์เซ็นต์ ส่วนชุดที่สามเป็นการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือสภาวะวิกฤตเป็นตัวกลางร่วมกับการใช้เอนไซม์ไลเปสจาก *Candida Antarctica* (Novozym-435) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 27-30 เปอร์เซ็นต์

Cao *et al.* (2005) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้น้ำมันถั่วเหลือง กับเมทานอลเหนือสภาวะวิกฤต ในอัตราส่วนโมลน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1 ต่อ 24 และใช้โพรมเพนเป็นตัวทำละลายร่วม พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 98 เปอร์เซ็นต์

Wang and Yang (2007) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้น้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 เมกะปาสกาล ความเร็วรอบใบกวน 1000 รอบต่อนาที ในอัตราส่วนโมลน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1 ต่อ 36 และนาโนแมกนีเซียมออกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ ภายในเวลา 10 นาที

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้แอลกอฮอล์เหนือสภาวะวิกฤต มีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 เปรียบเทียบการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีการต่างๆ

คุณสมบัติที่ใช้เปรียบเทียบ	วิธีผลิตที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีผลิตที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีผลิตที่ใช้ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีผลิตที่ใช้ของไหลเหนือสภาวะวิกฤต
ผลของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชหรือสัตว์	ได้เอสเตอร์	เกิดสบู่ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ	ได้เอสเตอร์	ได้เอสเตอร์
อิทธิพลของน้ำในน้ำมันพืชหรือสัตว์	ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา	ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา	ไม่ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยา	ไม่ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยา

ตารางที่ 3 (ต่อ)

คุณสมบัติที่ใช้ เปรียบเทียบ	วิธีผลิตที่ใช้ กรดเป็น ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	วิธีผลิตที่ใช้เบส เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา	วิธีผลิตที่ใช้ ไลเปสเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีผลิตที่ใช้ ของไหล เหนือสถานะ วิกฤต
อุณหภูมิในการทำ ปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	55-80	60-70	30-40	239-385
ปริมาณเอนไซม์	ปกติ	ปกติ	สูง	สูง
การแยกกลีเซอรอลออก จากผลิตภัณฑ์	ยาก	ยาก	ง่าย	ง่าย
การแยกสารเพื่อให้ ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์	ทำการแยก หลายขั้นตอน	ทำการแยกหลาย ขั้นตอน	ไม่ต้องมี	ต้องระเหย เมทานอล ที่เหลือออก
ค่าใช้จ่ายในการผลิต	ถูก	ถูก	แพง	แพง

ที่มา: Marchetti *et al.* (2007)

2.5 การผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มีข้อดีกว่า คือ สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ทำให้ประหยัดน้ำที่ใช้ในขั้นตอนการล้างกลีเซอรอลออกจากไบโอดีเซล รวมทั้งอาจจะนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ จากข้อได้เปรียบนี้ทำให้งานวิจัยส่วนใหญ่ในปัจจุบันมุ่งเน้นไปทางการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ งานวิจัยบางส่วนมีดังนี้

Atsushi *et al.* (2006) ใช้น้ำตาลดี-กลูโคส (D-glucose) ทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนซ์แบบไม่สมบูรณ์ (incompletely carbonized) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (fuming H_2SO_4) 96 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชัน SO_3H ใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของกรดโอเลอิกในเอทานอล ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสพบว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาการเกิดเอทิลโอเลฟินได้เท่ากับ 86 มิลลิโมลต่อ นาที ในขณะที่กรดซัลฟิวริกสามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดเอทิลโอเลฟินได้ที่ 156 มิลลิโมลต่อ นาที

Yang and Xie (2007) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง โดยใช้การเติมเกลือของโลหะหมู่ 2 ลงบน ZnO พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับ สมบัติความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา

Watkins *et al.* (2004) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Li/CaO และเสนอว่า Li^+ ในชั้น submonolayer regime ทำปฏิกิริยากับ CaO แล้ว เกิดเป็นพื้นผิวผิดปกติ (defect site) เมื่อพื้นผิวนี้อสัมผัสกับโมเลกุลของน้ำจะเกิดการสร้างหมู่ ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ขึ้นซึ่งพบว่าที่พื้นผิวซึ่งหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลนี้มีความสำคัญต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

MacLeod *et al.* (2007) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมัน เมล็ดเรพ (rapeseed oil) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา LiNO_3/CaO , NaNO_3/CaO , KNO_3/CaO และ LiNO_3/MgO และเสนอว่าค่าความแข็งแรงของเบส (base strength) บนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการสร้าง O^- บนตัวรองรับ CaO จากการแทนที่ของไอออนโลหะอัลคาไลน์ในโครงร่างผลึกของโลหะ อัลคาไลน์เอิร์ท

Jitputti *et al.* (2006) ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 และ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์แบบกรด พบว่า $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า ZrO_2 เนื่องจาก $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีค่าความแรงของกรดมากกว่า ZrO_2 .

ธวัช (2550) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม โอเลอินโดยใช้ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์และได้ค่า เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เป็น 59, 57 และ 50 ตามลำดับ

2.6 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีดังนี้

2.6.1 ผลกระทบของความชื้นและกรดไขมันอิสระในน้ำมัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในน้ำมันเริ่มต้นไม่ควรมีน้ำและกรดไขมันอิสระปนอยู่ ทั้งนี้เป็นเพราะน้ำเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระ (free fatty acids) ซึ่งจะไปก่อให้เกิดสบู่ ทำให้ลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ผลของการเกิดสบู่จะเพิ่มความหนืดเพิ่มขึ้น และทำให้แยกกลีเซอรอลออกจากผลิตภัณฑ์ได้ยาก ดังนั้นเมื่อมีการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ควรที่จะมีการกำจัดน้ำออกก่อน

สำหรับผลกระทบของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส พบว่ากรดไขมันอิสระมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชันกับแอลกอฮอล์เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการขึ้นคือ สบู่ ซึ่งสบู่เป็นสารอิมัลซิฟายเออร์เมื่อมีในปริมาณสูงจะทำให้ กลีเซอรอลละลายในชั้นเอสเทอร์มากขึ้น ส่งผลให้การแยกกลีเซอรอลด้วยแรงโน้มถ่วงทำได้ยากขึ้น

สำหรับผลกระทบของน้ำและกรดไขมันอิสระของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ของไหลเหนือสถานะวิกฤติจะไม่ค่อยมีผลมากนัก โดย Kusdiana and Saka (2004) ได้ศึกษาผลกระทบของน้ำในน้ำมันในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ของไหลที่สถานะเหนือจุดวิกฤติ พบว่าเมื่อมีปริมาณน้ำในน้ำมันเพิ่มขึ้น ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

2.6.2 ผลกระทบของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีหลายชนิด การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับชนิดและคุณสมบัติของน้ำมันที่นำมาทำปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมจะเป็นชนิดเบส โดยที่ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Freedmen *et al.*, 1984) อย่างไรก็ตาม ถ้าในน้ำมันประกอบไปด้วยปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่จำนวนมาก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดจะมีความเหมาะสมในการทำปฏิกิริยามากกว่า นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ช่วยเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์สามารถ

ละลายในแอลกอฮอล์ ปฏิกริยาจึงไม่ถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวลระหว่างแอลกอฮอล์กับตัวเร่งปฏิกริยา

2.6.3 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน

อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อปริมาณเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ จากสมการปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน อัตราส่วนโดยโมลตามทฤษฎีอยู่ที่ 3:1 แต่เนื่องจากปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาย้อนกลับได้ ดังนั้นเพื่อผลักดันปฏิกริยาให้เกิดน้ำมันไบโอดีเซลสูงสุดจึงมักใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่เพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่มีค่ามากเกินไปจะทำให้แอลกอฮอล์เหลืออยู่ในน้ำมัน ส่งผลต่อการแยกชั้นของกลีเซอรอลยากขึ้น (Meher *et al.*, 2004)

2.6.4 ระยะเวลาในการทำปฏิกริยา

จากรายงานส่วนใหญ่ในเรื่องของระยะเวลาที่ใช้ทำปฏิกริยา พบว่าอัตราการเกิดปฏิกริยาของน้ำมันไบโอดีเซลจะสูงขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ทำปฏิกริยา

Freedman *et al.* (1984) ได้ทำการศึกษาผลกระทบของระยะเวลาในปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจากน้ำมันถั่วลิสง น้ำมันทานตะวัน และน้ำมันถั่วเหลือง โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1 และความเข้มข้นของโซเดียมเมทอกไซด์เท่ากับ 0.5 จากผลการทดลองพบว่า หลังจากเวลา 1 นาที ปริมาณเอสเทอร์ของน้ำมันทานตะวัน และน้ำมันถั่วลิสงที่ผลิตได้เท่ากับ 80 เปอร์เซ็นต์ หลังจากระยะเวลาในการทำปฏิกริยาที่ 1 ชั่วโมง ได้ปริมาณเอสเทอร์ 93 ถึง 98 เปอร์เซ็นต์ ในน้ำมันทุกชนิดที่ใช้ทำการทดลอง

Ma *et al.* (1998) ได้ทำการศึกษาผลกระทบของระยะเวลาในการทำปฏิกริยาทรานส์ เอสเทอริฟิเคชันจากไขมันสัตว์กับเมทานอล พบว่าในช่วงระยะเวลา 1 นาที อัตราการเกิดปฏิกริยาค่อนข้างช้า หลังจากผ่านไป 5 นาที พบว่าปฏิกริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว และปริมาณเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 1 ถึง 38 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ หลังจากนั้นปฏิกริยาจะเริ่มช้าลงและเข้าใกล้สมดุลมากที่สุดที่เวลา 15 นาที

2.6.5 ผลกระทบของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันส่วนใหญ่เมื่อใช้อุณหภูมิสูงจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าที่การใช้อุณหภูมิต่ำ

สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสหรือกรดไม่ควรใช้อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของแอลกอฮอล์ เนื่องจากจะทำให้แอลกอฮอล์ระเหยกลายเป็นไอ ส่งผลให้อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันมีค่าน้อยลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะต่ำลง

สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์ไม่ควรใช้อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่เอนไซม์ทนได้ เนื่องจากจะทำให้เอนไซม์เสียสภาพและค่ากิจกรรมของเอนไซม์จะต่ำลง

สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้แอลกอฮอล์เหนือสถานะวิกฤตพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูงอาจจะทำให้ไบโอดีเซลชนิดกรดไขมันไม่อิ่มตัวเกิดการสลายตัวได้

2.6.6 ความแรงในการผสม

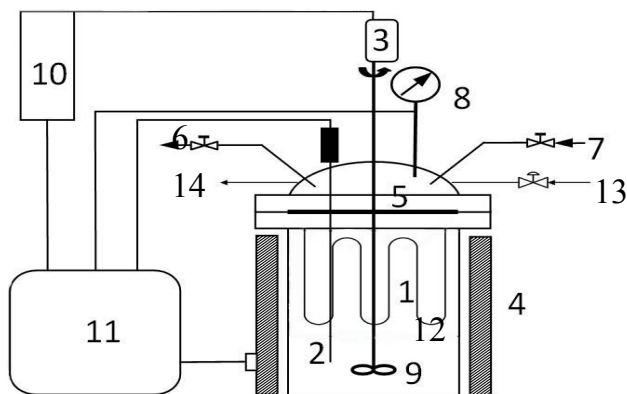
การผสมที่ดีระหว่างน้ำมัน แอลกอฮอล์ และตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี จากงานวิจัยของ Ma *et al.* (1999) พบว่าความแรงในการผสมมีผลกระทบต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยแนะนำว่าในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันควรให้แท่งแม่เหล็กมีความแรงของการกวนมากพอ เพื่อให้สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีการผสมกันที่ดี นอกจากนี้ยังพบว่าในช่วงแรกของการเริ่มปฏิกิริยา ความแรงในการผสมมีบทบาทสำคัญต่อปฏิกิริยา ส่วนในช่วงที่สารเริ่มมีการแยกเฟส ความแรงในการผสมไม่มีผลกระทบต่อการเกิดปฏิกิริยามาก

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. อุปกรณ์การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สถานะเหนือวิกฤตของเมทานอล

อุปกรณ์สำหรับการทดลองที่สถานะเหนือวิกฤตของเมทานอลแสดงดังภาพที่ 7 ประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์เป็นภาชนะทรงกระบอกขนาด 800 มิลลิลิตร ใช้ไบกวนชนิด 6 ใบพัดให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้า และมีวาล์วควบคุมปริมาณน้ำหล่อเย็นไหลในท่อหล่อเย็น (cooling coil) ในภาชนะ



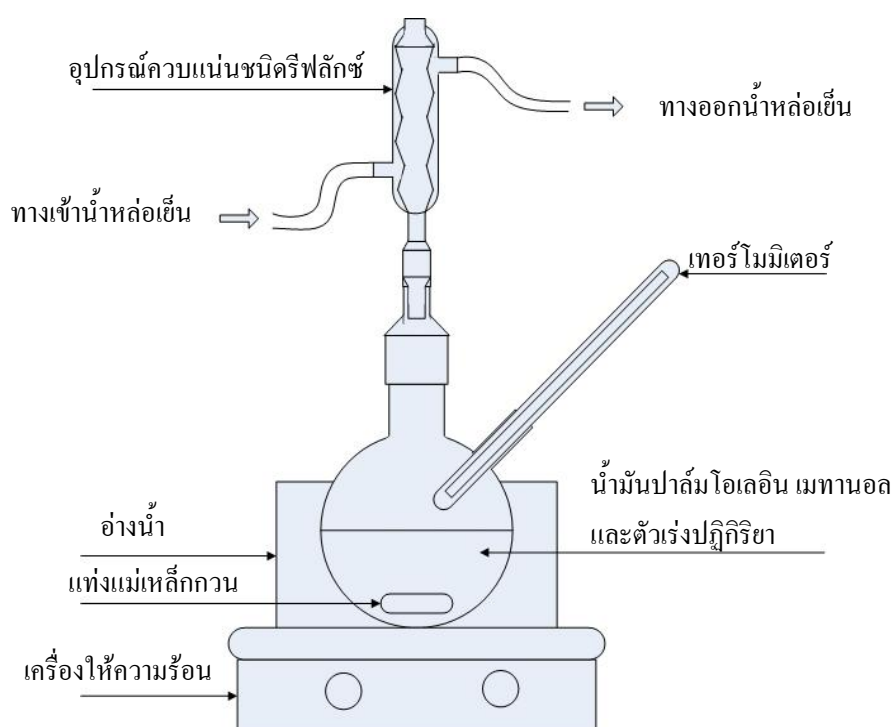
- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1. ตัวปฏิกรณ์ (reactor body) | 9. ไบกวน (impeller) |
| 2. เทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) | 10. มอเตอร์ (motor) |
| 3. Magnetic drive | 11. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) |
| 4. เตาให้ความร้อน (electric heater) | 12. ท่อหล่อเย็น (cooling coil) |
| 5. ปะเก็น | 13. ทางน้ำเข้า (water inlet) |
| 6. ท่อน้ำก๊าซออก (gas outlet) | 14. ทางน้ำออก (water outlet) |
| 7. ท่อน้ำก๊าซเข้า (gas inlet) | |
| 8. มาตรวัดความดัน (pressure gauge) | |

ภาพที่ 7 ปฏิกรณ์แบบถังกวน (autoclave)

ทรงกระบอกสำหรับการลดอุณหภูมิในปฏิกรณ์ มีท่อสำหรับเสียบเทอร์โมคัปเปิลชนิดเค (K type thermocouple) ควบคุมด้วยเครื่องควบคุมอุณหภูมิชนิด PID (proportional integral derivative temperature controller) อุณหภูมิดำเนินการสูงสุดไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส และทนความดันสูงสุดได้ 3,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (20.68 เมกะปาสกาล)

2. อุปกรณ์การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันที่สภาวะปกติ

อุปกรณ์สำหรับการทดลองที่ใช้เมทานอลที่ต่ำกว่าจุดวิกฤตแสดงดังภาพที่ 8 ประกอบด้วยขวดฟลอร์เรนซ์ชนิด 2 คอ ขนาด 100 มิลลิลิตร ต่อกับอุปกรณ์ควบแน่นชนิดรีฟลักซ์ ให้ความร้อนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กและให้ความร้อน อุณหภูมิการดำเนินการ 60 องศาเซลเซียส และความดันการดำเนินการ 1 บรรยากาศ



ภาพที่ 8 อุปกรณ์สำหรับการผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะปกติ

วิธีการ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สถานะเหนือวิกฤตของเมทานอล

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ โดยนำผงถ่านกัมมันต์ (activated carbon) 40 กรัม ผสมกับสารละลายกรดซัลฟิวริก 1 โมลาร์ ปริมาตร 500 มิลลิลิตร และกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการกรองและล้างด้วยน้ำกลั่น อบให้แห้งที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปอบต่อที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจน และฟอสฟอรัส ใช้วิธีเตรียมเช่นเดียวกับถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ แต่เปลี่ยนเป็นใช้กรดไนตริก และกรดฟอสฟอริกตามลำดับ การอบหลังจากการอบแห้งใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจน และใช้อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันฟอสฟอรัส ทั้งนี้เพื่อระเหยกรดไนตริกและกรดฟอสฟอริกที่ยังอาจหลงเหลืออยู่

1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สถานะปกติ

ใช้ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ปริมาณ 1.25, 2.14, 3.06, 5 กรัม สำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 20, 30, 38 และ 50% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ โดยนำ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ในปริมาณที่ต้องการศึกษาไปละลายในน้ำ 6 มิลลิลิตร แล้วนำสารละลายเติมบนตัวเร่งปฏิกิริยา CaO 5 กรัม กวนสารละลายให้เข้ากับตัวรองรับเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบไล่ความชื้นที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 38 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แล้วนำมาเผาภายใต้บรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิที่ต้องการศึกษา (120, 400, 420, 450, 600, 800 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $0\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ จะใช้เพียง CaO โดยไม่เติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $100\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ จะใช้เพียง $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ โดยไม่ใช้ CaO

2. ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล

เตรียมน้ำมันปาล์มโอเลอิน (ค่าความเป็นกรด 0.5 mgKOH/g) เมทานอล โดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอิน (น้ำหนักโมเลกุล = 837.9 g/mol) ต่อเมทานอล (น้ำหนักโมเลกุล = 32.04 g/mol) คือ 1:30 และตัวเร่งปฏิกิริยา (ถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์, ไนโตรเจน และฟอสฟอริก) 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มโอเลอิน บรรจุลงในปฏิกรณ์ทรงกระบอกแบบกะชนิด autoclave (Parr instrument company) ความจุปริมาตร 800 มิลลิลิตร ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบใบกวน 400 รอบต่อนาที ความดันเริ่มต้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ 1 บรรยากาศ เมื่อครบเวลาทำการปิดเตาและลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ทำการกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก นำผลิตภัณฑ์ที่กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกแล้วมาบรรจุในกรวยแยก (separatory funnel) เพื่อแยกเอามetil ester ออกจาก กลีเซอรอล ซึ่งจะอยู่ทางด้านล่างของกรวยแยก ล้างเมทิลเอสเทอร์ซึ่งอยู่เฟสด้านบนของกรวยแยก กำจัดเมทานอลส่วนเกินโดยการระเหยในเครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำน้ำมันที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่นอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส แยกน้ำออก ล้างจนกระทั่งน้ำมันมีความใส (ประมาณ 4 ครั้ง) และใช้โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ เพื่อดูดความชื้นออก กรองไปโอดีเซลออกแล้วนำไปวิเคราะห์ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ในการทดลองที่ใช้ตัวทำละลายบิวทานอลและอะซีโตนที่อัตราส่วนน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อตัวทำละลายเท่ากับ 1:2 โดยใช้สภาวะการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่จะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เมทานอลที่สภาวะปกติ

เตรียมน้ำมันปาล์มโอเลอินที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอล 1:30 โดยใช้ น้ำมันปาล์ม 30 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยา 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ

น้ำมันปาล์มโอเลอิน บรรจุลงในขวดฟลอเรนซ์ (florence flask) ชนิด 2 คอขนาด 100 มิลลิลิตร ให้ความร้อนด้วยน้ำร้อนใน อ่างน้ำที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส กวนด้วยแท่งแม่เหล็กความเร็ว 600 รอบต่อนาที ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้อง กรอง แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก ของเหลวที่กรองได้นำไประเหยเมทานอลที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในเครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) จากนั้นนำส่วนของเหลวที่ไม่ระเหยมาบรรจุ ในกรวยแยก เพื่อแยกเอาน้ำมันไบโอดีเซลซึ่งอยู่เฟสด้านบนออกจากกลีเซอรอล ล้างน้ำมัน ไบโอดีเซลด้วยน้ำกลั่นอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส แยกน้ำซึ่งอยู่ด้านล่างของกรวยแยกออก ทำซ้ำ จนกระทั่งน้ำมันที่ได้มีความใส (ประมาณ 4 ครั้ง) แล้วเติมโซเดียมซัลเฟต 25 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนักของไบโอดีเซล เพื่อดูดความชื้น กรอง ไบโอดีเซลออกแล้วนำไปวิเคราะห์ค่าเปอร์เซ็นต์ เมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

3. การวัดคุณภาพไบโอดีเซล

3.1 การวัดปริมาณเมทิลเอสเทอร์

การวิเคราะห์ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ (percentage of methyl ester) ใช้เครื่อง แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC) ของ Varian รุ่น CP 3800 ตามมาตรฐาน prEN 14103:2001 ใช้คอลัมน์ capillary column ชนิด CP WAX 52CB (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm film thickness) ของบริษัท Varian สภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีคือ อุณหภูมิ injector 200°C อัตราการไหลก๊าซผ่านคอลัมน์ 1.2 ml/min อุณหภูมิคอลัมน์เริ่มต้น 190 องศาเซลเซียส คงอุณหภูมินี้ ไว้เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส คงอุณหภูมินี้ไว้เป็นเวลา 23 นาที

เปอร์เซ็นต์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์มีสูตรคำนวณ คือ

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

โดยที่ $\sum A$ = ผลรวมของพื้นที่ใต้กราฟตั้ง C14:0 ถึง C24:0

A_{EI} = พื้นที่ใต้กราฟของเมทิลเฮปตะดิกาโนเอต (C17:0)

C_{EI} = ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลเฮปตะดีคาโนเอต หน่วย มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร
 V_{EI} = ปริมาตรของสารละลายเมทิลเฮปตะดีคาโนเอต หน่วย มิลลิลิตร
 W = น้ำหนักตัวอย่างไบโอดีเซล หน่วย มิลลิกรัม

สำหรับค่าผลผลิตเมทิลเอสเทอร์ (%yield of methyl ester) มีสูตรคำนวณ คือ

$$\text{ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์} = \frac{(\text{น้ำหนักน้ำมันที่ได้จากปฏิกิริยา}) \times (\% \text{ เมทิลเอสเทอร์})}{\text{น้ำหนักน้ำมันปาล์มโอเลอินเริ่มต้น}}$$

3.2 การวัดจุดวาบไฟ

วัดจุดวาบไฟของตัวอย่างไบโอดีเซลปริมาณ 50 มิลลิลิตร โดยใช้เครื่อง Pensky-Martens ตามวิธีของมาตรฐาน ASTM D93

3.3 การวัดจุดหมอกควันและจุดไหลเท

วัดจุดหมอกควันและจุดไหลเทโดยการใช้กะบะไม้เติมน้ำแข็งและเกลือ จากนั้นเติมตัวอย่างไบโอดีเซลในหลอดแก้ว แล้วปิดด้วยจุกคอร์กที่มีเทอร์โมมิเตอร์เสียบอยู่ นำหลอดแก้วไปแช่ในกะบะไม้ วัดจุดหมอกควันโดยการอ่านอุณหภูมิแรกที่ก้นหลอดเกิดฝ้า และวัดจุดไหลเทโดยการอ่านอุณหภูมิแรกที่ไบโอดีเซลทั้งหมดในหลอดแข็งตัว

3.4 การวัดความหนาแน่น

เตรียมตัวอย่างไบโอดีเซล 1.2 มิลลิลิตร วัดความหนาแน่นของตัวอย่างไบโอดีเซลด้วยเครื่อง Mettler Toledo density meter รุ่น DE40 ซึ่งใช้หลักการวัดความถี่เรโซแนนซ์ของตัวอย่าง สามารถวัดความหนาแน่นได้ในช่วง 0-3 g/cm³ และมีความถูกต้อง 0.0001 g/cm³

3.5 การวัดความหนืด

วัดความหนืดด้วยเครื่อง viscometer ตามมาตรฐาน ASTM D445

3.6 การวัดปริมาณโลหะแคลเซียมในไบโอดีเซล

เตรียมน้ำมันไบโอดีเซล 10 กรัม นำไปย่อย (digest) ด้วยเตาไมโครเวฟ นำตัวอย่างที่ย่อยแล้วไปเจือจางด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก และให้ความร้อนด้วยอ่างน้ำ รอนจนกระทั่งสารละลายมีความใส นำสารละลายที่ได้ไปวัดการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์บชัน

4. การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1. การสลายตัวด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$

วิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ โดยใช้เครื่อง DTA/TGA (Differential thermal analysis/Thermogravimetric analysis) ของบริษัท Shimadzu รุ่น DT-40 instrument โดยดำเนินการภายใต้บรรยากาศของอากาศ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิ 25 ถึง 1000 องศาเซลเซียส

4.2 การดูดกลืนอินฟราเรดสเปกตรัม

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์ และ ถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ ไนโตรเจน และฟอสฟอรัส โดยเตรียมผงตัวเร่งปฏิกิริยา 1 มิลลิกรัม ผสมกับผง KBr 500 มิลลิกรัม แล้วนำไปอัดที่ความดัน 5 ton/cm^2 เป็นเวลา 5 นาที และที่ความดัน 10 ton/cm^2 เป็นเวลา 5 นาที ภายใต้สุญญากาศ จากนั้นนำแผ่นฟิล์มตัวเร่งที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ FTIR (fourier transform infrared spectroscopy) รุ่น Bruker Equinox 55 โดยวัดการดูดกลืนที่เลขคลื่น 4000-400 cm^{-1}

ผลและวิจารณ์

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาคู่แปรที่มีผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ทั้งในการผลิตไบโอดีเซล ที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล และการผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะปกติ

การผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลมีปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่ ผลของ หนูฟังก์ชันซัลเฟอร์ ไนโตรเจน และฟอสฟอรัสบนตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ และผลของตัวทำละลายบิวทานอลและอะซีโตน ในขณะที่การผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะปกติศึกษาคู่แปรปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ส่วนใหญ่พบว่ามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ดี

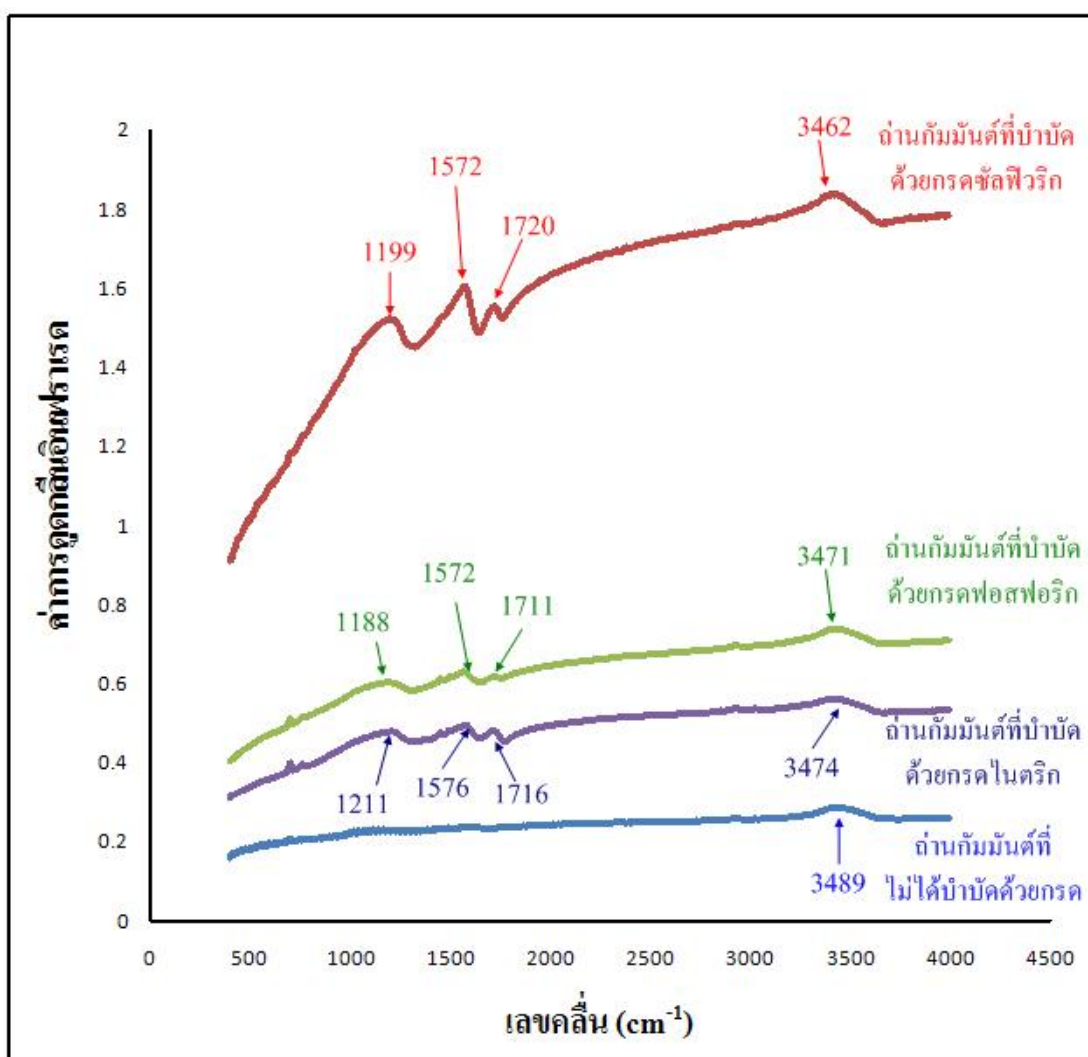
1. ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยถ่านกัมมันต์ และ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ ซึ่งถ่านกัมมันต์ได้นำไปบำบัดด้วยกรดซัลฟิวริก ไนตริก และฟอสฟอริก การตรวจสอบหนูฟังก์ชันที่ผิวถ่านกัมมันต์ใช้วิธีอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี

1.1 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์

อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวอย่างถ่านกัมมันต์ 4 ชนิด คือ ถ่านกัมมันต์ (ที่ไม่ได้บำบัดด้วยกรด) ถ่านกัมมันต์ที่มีหนูฟังก์ชันซัลเฟอร์ ไนโตรเจน และฟอสฟอรัส แสดงดังภาพที่ 9 พบว่า ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับกรดมีการดูดกลืนคลื่นที่ตำแหน่งเลขคลื่นต่างจากถ่านกัมมันต์ธรรมดา ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงหนูฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้บำบัดด้วยกรดพบว่ามีหนูฟังก์ชัน OH เนื่องจากพบการดูดกลืนที่ช่วงเลขคลื่นประมาณ $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ คือ การสั่นของหนูฟังก์ชันไฮดรอกซิล (Guo and Rockstraw, 2006)



ภาพที่ 9 อินฟราเรดสเปกตรัมของถ่านกัมมันต์ธรรมดาเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดซัลฟิวริก กรดไนตริก และกรดฟอสฟอริก

เมื่อพิจารณาถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดซัลฟิวริก พบว่ามีหมู่ฟังก์ชัน S=O, C=O และ OH เนื่องจากพบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 1199, 1572, 1720, 3462 cm^{-1} โดยการดูดกลืนในช่วงเลขคลื่น 1220-1190 cm^{-1} คือ การสั่นแบบ stretch ของพันธะ S=O ในหมู่ฟังก์ชัน dialkyl sulfites ซึ่งแสดงว่ามีหมู่ฟังก์ชันของซัลเฟอร์อยู่บนถ่านกัมมันต์ (Lambert *et al.*, 1998) สำหรับที่เลขคลื่นประมาณ 1580 cm^{-1} อาจแสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน C=O บนโครงสร้าง quinone (Macias-Garcia *et al.*, 2006) สำหรับที่การดูดกลืนในช่วงเลขคลื่น 1720-1630 cm^{-1} คือ การสั่นแบบ stretch ของพันธะ C=O ซึ่งอยู่ในสารประกอบคาร์บอกซิลิก แอนไฮไดรด์ แอลกอฮอล์ หรือคีโตน (Mohamed

et al., 2006) และส่วนการดูดกลืนในช่วงเลขคลื่น $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ คือ OH ที่พบในถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้บำบัดด้วยกรด

เมื่อพิจารณาถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริก พบว่ามีหมู่ฟังก์ชัน S=O, C=O และ OH เนื่องจากพบการดูดกลืนที่เลขคลื่น $1188, 1572, 1711$ และ 3471 cm^{-1} โดยการดูดกลืนในช่วงประมาณเลขคลื่น $1220-1180\text{ cm}^{-1}$ คือ การสั่นแบบ stretch ของพันธะ P=O หรือ P-O-C หรือ P=OOH (Guo and Rockstraw, 2007) ซึ่งแสดงว่ามีหมู่ของฟอสฟอรัสอยู่บนถ่านกัมมันต์ ส่วนที่เลขคลื่น 1572 และ 1711 cm^{-1} คือ หมู่ฟังก์ชัน C=O และที่เลขคลื่น 3471 cm^{-1} คือ หมู่ฟังก์ชัน OH

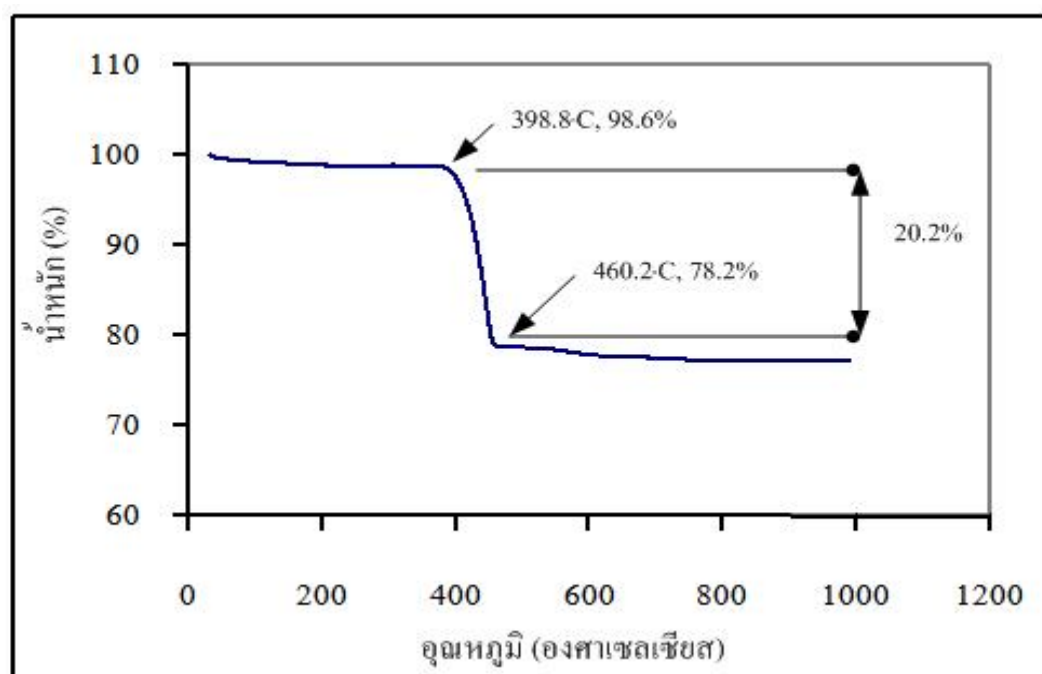
เมื่อพิจารณาถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกพบว่ามีหมู่ฟังก์ชัน N-O, C=O และ OH เนื่องจากพบการดูดกลืนที่เลขคลื่น $1211, 1576, 1716$ และ 3474 cm^{-1} โดยการดูดกลืนในช่วงประมาณเลขคลื่น $1300-900\text{ cm}^{-1}$ คือ การสั่นแบบ stretch ของพันธะ N-O ซึ่งอยู่ในกลุ่มฟังก์ชันไนโตรและกลุ่มไนเตรตเชิงซ้อน (El-Hendawy, 2003) ซึ่งแสดงว่ามีหมู่ของไนโตรเจนอยู่บนถ่านกัมมันต์ ส่วนที่เลขคลื่น 1576 และ 1716 cm^{-1} คือ หมู่ฟังก์ชัน C=O และที่เลขคลื่น 3474 cm^{-1} คือ หมู่ฟังก์ชัน OH

1.2 การสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บน CaO

ภาพที่ 10 แสดงผลของ TGA จากตัวอย่าง CaO พบว่าที่อุณหภูมิ $398-460$ องศาเซลเซียส มีการสลายตัว 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก คาดว่าเป็นการสลายตัวของสารที่เจือปนในแคลเซียมออกไซด์

การสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บน CaO แสดงดังภาพที่ 11 อุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มสูญเสียมวล คือ ที่อุณหภูมิ $87-110$ องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่น้ำระเหยออกที่อุณหภูมิ $400-580$ องศาเซลเซียส $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ เริ่มสูญเสียมวลอีกครั้ง โดยที่อุณหภูมิ $400-460$ องศาเซลเซียส เกิดการสลายตัวของสิ่งเจือปนใน CaO และที่อุณหภูมิ $500-580$ องศาเซลเซียส เกิดการสลายตัวของ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Migdal-Mikkuli et al., 2007) จากนั้นที่อุณหภูมิ $540-580$ องศาเซลเซียสอัตราการสูญเสียมวลจะเร็วขึ้น

จากงานวิจัยของ Migdal-Mikkuli *et al.* (2007) ซึ่งศึกษาการสลายตัวของ $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ ด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศของอาร์กอน อัตราการให้ความร้อน $5^\circ\text{C}/\text{min}$ พบว่า $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ สูญเสียมวลของน้ำและน้ำผลึกในช่วงอุณหภูมิ 29-202 องศาเซลเซียส ได้เป็นแคลเซียมไนเตรดปราศจากน้ำ (anhydrous calcium nitrate) ซึ่งจะหลอมเหลวและสลายตัวที่ ช่วงอุณหภูมิ 502-598 องศาเซลเซียส ดังสมการการสลายตัวในภาพที่ 12 จึงอาจเป็นไปได้ว่า $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ จะหลอมเหลวและสลายตัวที่ช่วงอุณหภูมิ 502-580 องศาเซลเซียส โดย $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ จะสลายตัวให้ $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ และก๊าซ O_2 จากนั้น $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ จะสลายตัวต่อไปได้เป็น CaO ในสถานะของแข็ง และได้ก๊าซผลิตภัณฑ์เป็น N_2 NO และ O_2

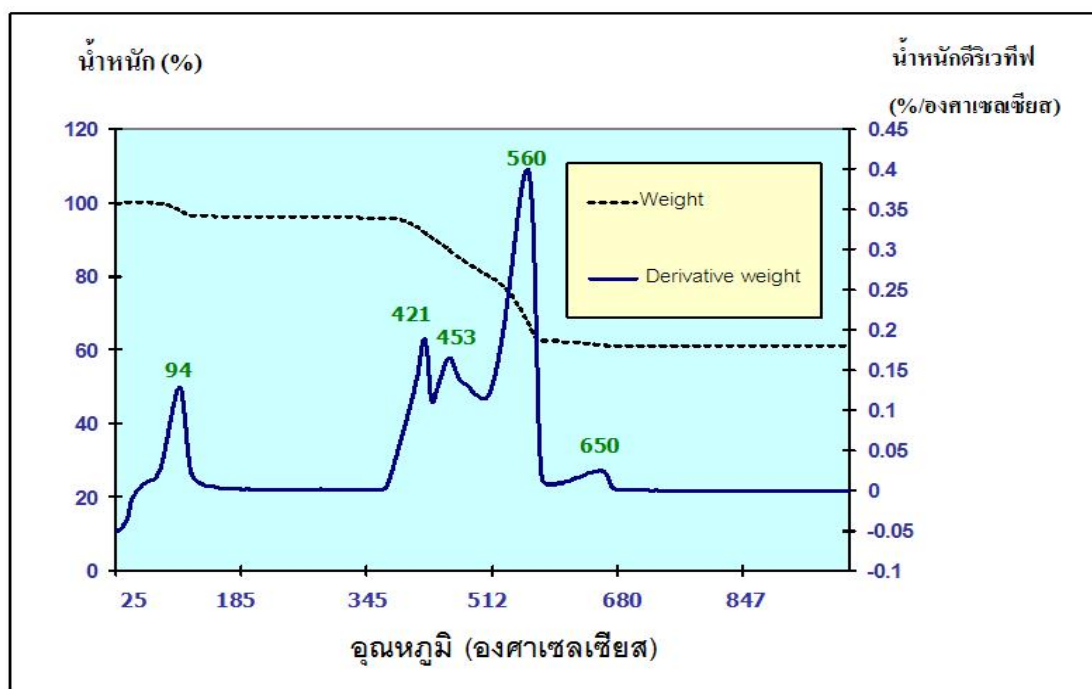


ภาพที่ 10 การสลายตัวด้วยความร้อน (DTA-TGA) ของ CaO ภายใต้บรรยากาศของอากาศ ที่อัตราการให้ความร้อน $10^\circ\text{C}/\text{min}$

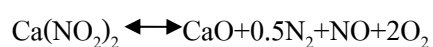
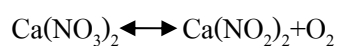
2. ผลการทดลองการผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล

จุดวิกฤตของเมทานอลอยู่ที่ 239 องศาเซลเซียส และความดัน 8.09 เมกะปาสกาล (Cao *et al.*, 2005) และงานวิจัยของ Kusdiana and Saka (2004) พบว่าที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกอุณหภูมิสำหรับการทดลองเป็น 350 องศาเซลเซียส ที่สภาวะเหนือวิกฤตของ

เมทานอลทำการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและหมู่ฟังก์ชัน และผลของการเติมตัวทำละลายต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ได้ผลดังนี้



ภาพที่ 11 การสลายตัวด้วยความร้อน (DTA-TGA) ของ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ ภายใต้บรรยากาศของอากาศ ที่อัตราการให้ความร้อน $10^\circ\text{C}/\text{min}$



ภาพที่ 12 สมการการสลายตัวด้วยความร้อนของแคลเซียมไนเตรตภายใต้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอน

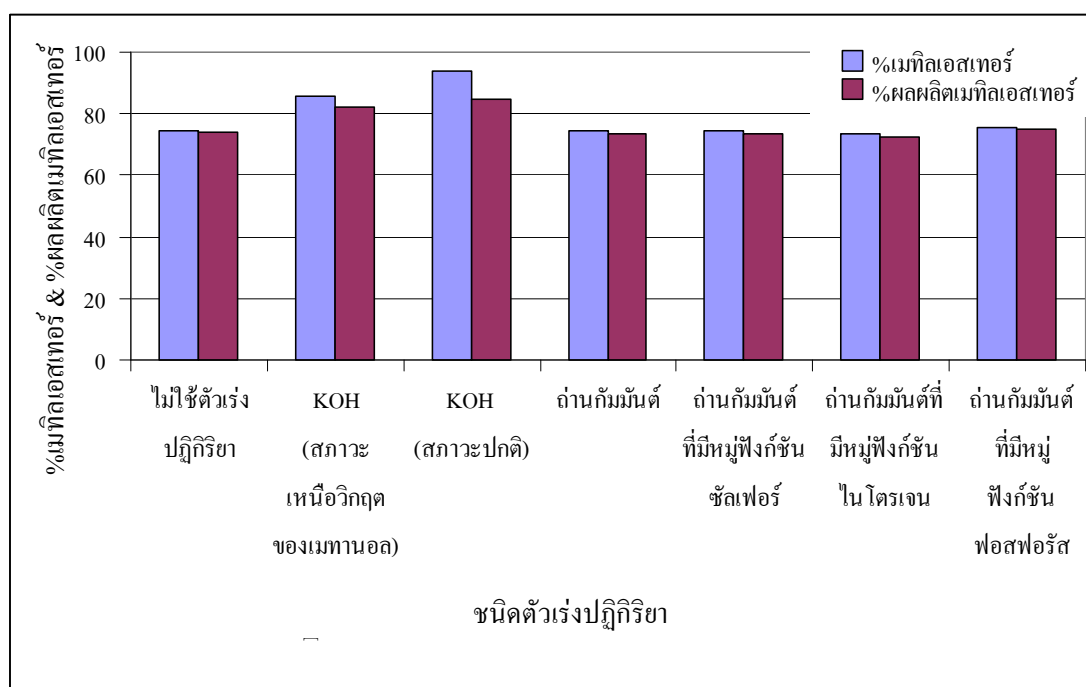
ที่มา: Migdal-Mikuli (2007)

2.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์และหมู่ฟังก์ชันในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโอเลอินกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ 4 ชนิด คือ ถ่านกัมมันต์ ถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ ถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจน และถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันฟอสฟอรัส โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอล 1:30 ความดันเริ่มต้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเท่ากับ 1 บรรยากาศ และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที ความดันเฉลี่ยที่เกิดขึ้นระหว่างการทำปฏิกิริยา 12.1-12.2 เมกะปาสกาล (ตารางภาคผนวก ง1) และผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และเปอร์เซ็นต์ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์ แสดงดังภาพที่ 13 พบว่าถ่านกัมมันต์ธรรมชาติ ถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ ถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันฟอสฟอรัส ถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนและการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีค่าใกล้เคียงกัน คือ 74.7, 74.7, 75.5, 73.3 และ 74.7 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ การที่ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลองที่ใช้และไม่ใช้ถ่านกัมมันต์มีค่าใกล้เคียงกัน อาจเกิดจากถ่านกัมมันต์ที่ใช้มีขนาดรูพรุน 3 นาโนเมตร (ภาคผนวก จ1) ซึ่งอยู่ในช่วงไมโครพอร์ จึงทำให้ไตรกลีเซอไรด์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ เช่น ไตรโอเลอินซึ่งมีขนาดประมาณ 100 นาโนเมตร (Derksen *et al.*, 1996) ไม่สามารถแพร่ผ่านเข้ารูพรุนได้ ดังนั้นการเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นเพียงบนพื้นผิวภายนอก จึงทำให้มีปริมาณพื้นผิวที่ช่วยเร่งปฏิกิริยาน้อย และไม่ได้รับผลกระทบจากหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของถ่านกัมมันต์อย่างเด่นชัด แต่อย่างไรก็ดี ผลของหมู่ฟังก์ชันต่อปริมาณเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่พบ คือ หมู่ฟังก์ชันฟอสฟอรัส (75.5%) > ซัลเฟอร์ (74.7%) > ไนโตรเจน (73.3%)

ลักษณะทางกายภาพของน้ำมันที่ได้จากการผลิต พบว่าน้ำมันที่ได้จากการทดลองที่ไม่ใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีสีน้ำตาลแดงเข้ม และมีไขซึ่งเป็นของแข็งสีขาวเกิดขึ้นประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มโอเลอิน ส่วนน้ำมันที่ได้จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ทุกชนิดไม่มีไขเกิดขึ้น ทั้งนี้อาจเกิดจากถ่านกัมมันต์สามารถทำให้เกิดการแตกตัวของไขทำให้ได้เป็นโมเลกุลของสารที่เล็กลง จึงไม่มีไขเกิดขึ้น นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์อาจดูดซับโมเลกุลของสีได้ จึงทำให้ไบโอดีเซลที่ได้มีสีจาง สำหรับค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น พบว่ามีค่าต่ำกว่างานวิจัยของ Kusdiana and Saka (2004) ซึ่งได้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์มากกว่า 98.9 เปอร์เซ็นต์ จากสภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วนน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 1:42 และความดัน 43 เมกะปาสกาล โดยทั่วไปเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลน้ำมันต่อเมทานอลและความดันจะเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยปริมาณเมทานอลที่เพิ่มขึ้นจะ

ทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเกิดไปทางขวามือมากขึ้น รวมทั้งการเพิ่มความดันจะทำให้เมทานอลอยู่เหนือสภาวะวิกฤตมากขึ้น ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเมทานอลลดลง สภาพขั้วของเมทานอลลดลง เมทานอลจึงละลายเข้ากับน้ำมันซึ่งไม่มีขั้วได้มากขึ้น (Kusdiana and Saka, 2004) จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น และทำให้ได้ไบโอดีเซลมากขึ้น แต่อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้สามารถทนความดันได้ไม่เกิน 20.7 เมกะปาสกาล จึงไม่สามารถศึกษาปฏิกิริยาที่สภาวะเดียวกับของ Kusdiana and Saka (2004) ได้ เพราะอาจทำให้เกิดการรั่วหรือเป็นอันตรายต่ออุปกรณ์ได้



ภาพที่ 13 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และผลผลิตเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอล 1:30 อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

การใช้ถ่านกัมมันต์ในสภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลได้ผลเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกับเมื่อไม่ใช้ถ่านกัมมันต์ แต่ให้ผลดีเนื่องจากช่วยลดการเกิดไข สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ได้แก่ KOH และ NaOH ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในสภาวะปกตินั้น ปัญหาที่พบคือการล้างแยกสบู่ออกจากน้ำมันไบโอดีเซล ต้องล้างด้วยน้ำปริมาณมากจำนวนหลายครั้ง จึงสนใจศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้ KOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล

เมื่อทดลองเปรียบเทียบปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ KOH ที่สภาวะปกติ (60°C , 0.1 MPa) กับที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล (350°C , 12.8 MPa) พบว่าน้ำมันที่ได้จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลมีสีน้ำตาลแดงเข้มได้ เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงสุด 85.6 แต่มีกลิ่นแรง มีลักษณะคล้ายอิมัลชัน ทำให้ล้างน้ำยากกว่าการทดลองที่สภาวะปกติ เนื่องจากชั้นของน้ำมันและน้ำแยกตัวออกจากกันช้า และมีไขเกิดขึ้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มโอเลอิน ผลจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วย KOH ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ พบว่าได้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ 94.0 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งค่าที่ได้สูงกว่าผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 12.8 เมกะปาสคาล เนื่องจากโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์สามารถแตกตัว (cracking) ที่อุณหภูมิสูง (350°C) เกิดเป็นกรดไขมันอิสระซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชันกับ KOH ได้เป็นสบู่และน้ำด่างกลไกในภาพที่ 6 นอกจากนี้โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ที่แตกตัวสามารถมารวมตัวกันใหม่เป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้นเกิดเป็นไข ดังนั้นจึงไม่ควรใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิสูง

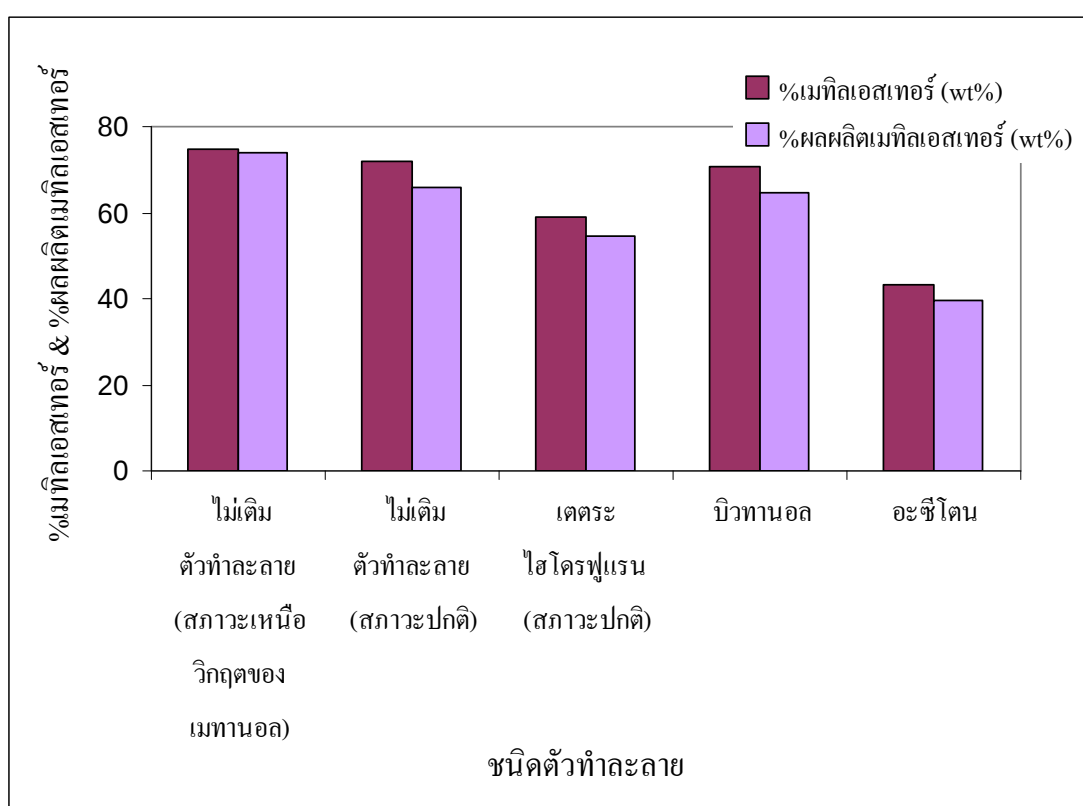
2.2 ผลของการเติมตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ศึกษาผลของการเติมตัวทำละลายบิวทานอลและอะซีโตน เนื่องจากบิวทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่ยาวกว่าเมทานอล มีสภาพขี้้นน้อยกว่าเมทานอล สามารถละลายในโมเลกุลที่ไม่มีขี้้นได้ดีกว่า และ Kulkarni *et al.* (2007) พบว่าการใช้แอลกอฮอล์ 2 ชนิดผสมกันจะทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดได้ไวขึ้นกว่าการใช้แอลกอฮอล์เพียงชนิดเดียว งานวิจัยนี้จึงคาดหวังว่าบิวทานอลจะช่วยทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดได้ดีขึ้น ส่วนอะซีโตนเป็นตัวทำละลายที่ดี และจุดเดือดต่ำสามารถแยกโดยการกลั่นออกง่าย จึงเลือกมาใช้ในการทดลอง โดยสภาวะการทดลอง คือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอล 1:30 ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อตัวทำละลาย คือ 1:2 และความดันเฉลี่ยที่เกิดขึ้นเมื่อใช้บิวทานอลและอะซีโตน คือ 12.8 และ 12.6 เมกะปาสคาล ตามลำดับ

จากภาพที่ 14 เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองที่ไม่ใช้ตัวทำละลายกับผลการทดลองที่เติมบิวทานอลและอะซีโตน พบว่าบิวทานอลและอะซีโตนทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ลดลง โดยลดจาก 74.7 เป็น 70.7 และ 43.4 ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเกิดจากบิวทานอลแย่งทำปฏิกิริยา (parallel reaction) กับน้ำมันแข่งกับเมทานอลเกิดเป็นบิวทิลเอสเทอร์ (Geuens *et al.*, 2007) หรือบิวทานอลที่

เติมไปทำให้เกิดการเจือจางของระบบ ส่งผลให้เมทานอลทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้น้อยลง จึงทำให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ลดลง

ในกรณีของการทดลองใช้อะซีโตน คาดว่าอะซีโตนอาจทำปฏิกิริยากับเมทานอลเกิดเป็น 2,2-dimethoxypropane (Horikawa *et al.*, 2003) ส่งผลให้ความเข้มข้นของเมทานอลในระบบลดลง และอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปทางเมทิลเอสเทอร์ลดลง จึงทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ลดลง การเติมตัวทำละลายบิวทานอลและอะซีโตนจึงไม่มีความเหมาะสม



ภาพที่ 14 ผลของตัวทำละลายต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์ม โอเลอินต่อเมทานอล 1 ต่อ 30 ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที: ที่สถานะเหนือวิกฤตของเมทานอล อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และที่สถานะอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

Boocock *et al.* (1996) พบว่าการเติมเคตระไฮโดรฟลูออริกในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นจึงทดลองเติมเคตระไฮโดรฟลูออริก โดยสภาวะการทดลอง คือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์ม โอเลอินต่อเมทา

นอล 1 ต่อ 30 ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเตตระไฮโดรฟูแรน คือ 1:2 แต่เนื่องจากเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นสารที่จุดติดไฟได้เอง (autoignition point) ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส รวมทั้งเป็นสารที่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนแล้วเกิดเป็นเปอร์ออกไซด์ซึ่งทำให้เกิดการระเบิดได้ง่าย ดังนั้นในการทดลองนี้จึงหลีกเลี่ยงการใช้อุณหภูมิสูงโดยเลือกใช้อุณหภูมิที่อยู่เหนืออุณหภูมิวิกฤตของเมทานอลเล็กน้อย คือ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิจุดติดไฟเอง

ความดันเฉลี่ยที่เกิดขึ้นระหว่างการทำปฏิกิริยาแสดงดังตารางภาคผนวก ง2 พบว่าความดันเฉลี่ยของการทดลองที่ใช้อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส มีค่าไม่ถึงค่าความดันวิกฤตของเมทานอล (8.09 เมกะปาสกาล) การทดลองที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส โดยไม่ใช่ตัวทำละลายและใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลาย ได้ความดันเฉลี่ยเป็น 7.1 และ 7.3 เมกะปาสกาลตามลำดับ

จากภาพที่ 14 เมื่อเปรียบเทียบการทดลองที่ไม่เติมตัวทำละลายกับการทดลองที่เติมเตตระไฮโดรฟูแรน พบว่าการเติมเตตระไฮโดรฟูแรนทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ลดลงจาก 72.1 เป็น 59.2 เปอร์เซ็นต์ ผลของการเติมเตตระไฮโดรฟูแรนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จึงขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ทั้งนี้อาจเกิดจากเตตระไฮโดรฟูแรนมีอุณหภูมิวิกฤตที่ 267 องศาเซลเซียส (Li and McHugh, 2004) ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของเมทานอล (239 องศาเซลเซียส) เมื่อเติมเตตระไฮโดรฟูแรนจึงเป็นการเพิ่มค่าอุณหภูมิวิกฤตให้สารละลายผสมในระบบ นอกจากนี้ปริมาณตัวทำละลายที่เติมอาจทำให้เกิดการเจือจางของระบบ ส่งผลให้เมทานอลเข้าทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้น้อยลง ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์จึงลดลง

เนื่องจากการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ และใช้ตัวทำละลายทั้งที่สถานะเหนือวิกฤตของเมทานอลและที่สถานะต่ำกว่าจุดวิกฤต ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดเพียง 75.5% และการทดลองที่อุณหภูมิสูงหากไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจะเกิดขึ้นจากการแตกตัวของน้ำมัน การทดลองที่สภาวะปกติ (60°C, 1 บรรยากาศ) โดยใช้โลหะออกไซด์ (MacLeod *et al.*, 2007) พบว่าได้ค่าการแปลงผันมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาเพิ่มเติมจากงานของ MacLeod *et al.* (2007)

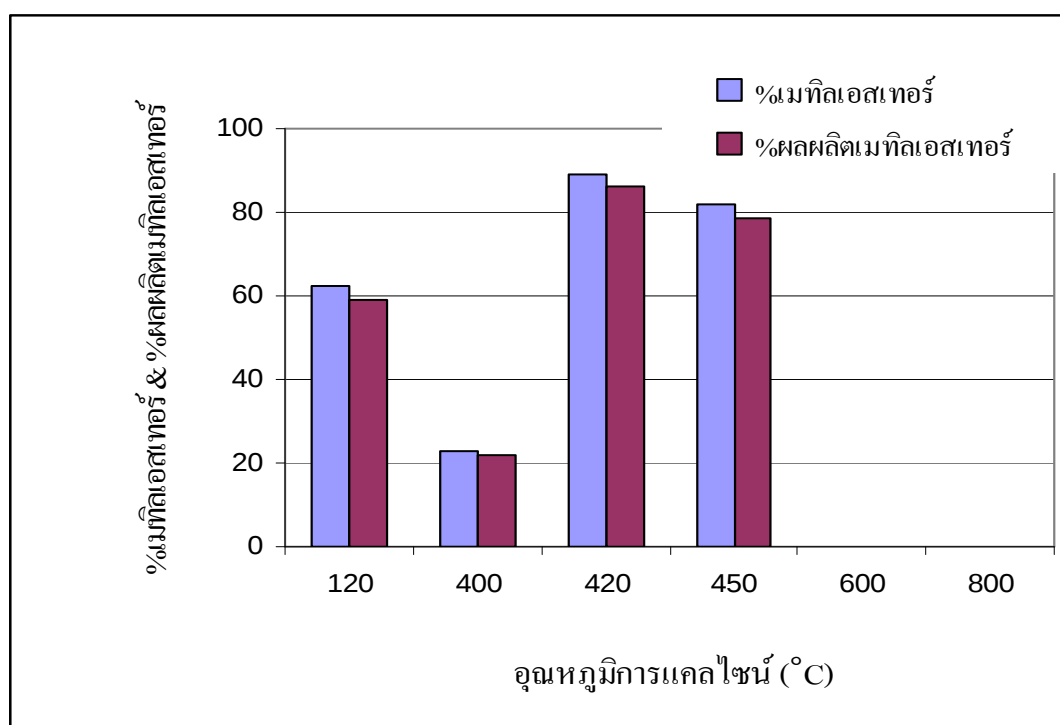
3. การผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะปกติ

จากงานวิจัยของ MacLeod *et al.* (2007) พบว่าการเติมเกลือไนเตรตของโลหะหมู่ 1 บน CaO แล้วนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยให้ค่าการแปลงผันมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากยังไม่มีงานวิจัยที่ศึกษาการเติมเกลือไนเตรตของโลหะหมู่ 2 บน CaO และจากงานวิจัยของ Yang and Xie (2007) ซึ่งพบว่าลำดับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ แต่ BaO เป็นสารพิษและสามารถละลายในเมทานอลได้ สำหรับ SrO และเกลือของ Sr มีราคาแพง และ MgO ทำให้เกิดสนุ่ ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$

การทดลองทั้งหมดใช้สภาวะเดียวกัน คือ อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันต่อเมทานอล คือ 1:30 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมัน คือ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักปาล์มโอเลอิน อุณหภูมิดำเนินการ 60 องศาเซลเซียส และเวลาการทำปฏิกิริยา 60 นาที

3.1 ผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$

อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ใช้ศึกษา คือ 120, 400, 420, 450, 600 และ 800 องศาเซลเซียส ผลของการทดลองแสดงดังภาพที่ 15 เมื่อเปรียบเทียบผลจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิข้างต้นพบว่า อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ 420 องศาเซลเซียสให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงสุด คือ 89.0 เปอร์เซ็นต์ รองลงมา คือ ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 450, 120, 400, 600 และ 800 องศาเซลเซียส ได้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ 82.0, 62.4, 23.0, 0.1 และ 0.1 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ 420 องศาเซลเซียส ให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงสุดสูงกว่าค่าจากการอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เพียง 62.4 เปอร์เซ็นต์ ความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญนี้สอดคล้องกับผลการทดลองของ MacLeod *et al.* (2007) ซึ่งศึกษาการเติม $\text{Li}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 และ KNO_3 บน CaO และพบว่าเมื่อแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงกว่าเมื่อไม่มีการแคลไซน์ ทั้งนี้อาจเกิดจากการที่อุณหภูมิมีผลต่อการทำปฏิกิริยาระหว่างไอออนโลหะแคลเซียม (Ca^{2+}) ของ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ที่เติมลงไปกับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO โดยมีผลต่อการเหนี่ยวนำทางประจุไฟฟ้า (electronic effect) ของ Ca^{2+} บนพื้นผิว CaO จึงทำให้พื้นผิวที่ผิดปกติและมีความว่องไวต่อปฏิกิริยา (active defect site) ถูกสร้างขึ้นมากขึ้นที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนั้นค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จึงมีค่ามากขึ้นต่างกัน อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการแคลไซน์มากที่สุด คือ 420 องศาเซลเซียส

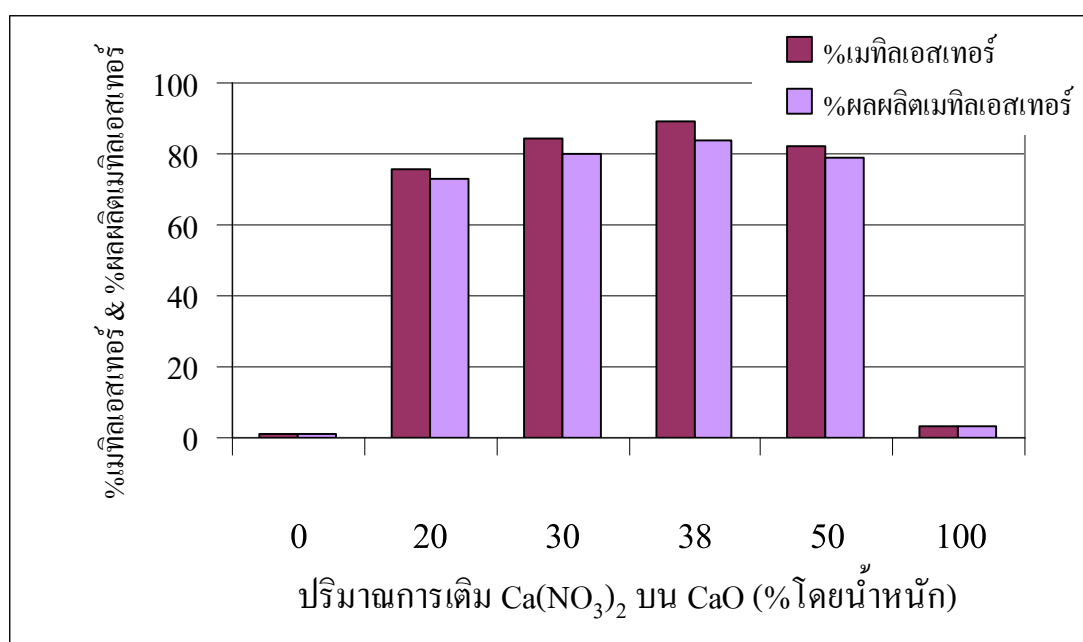


ภาพที่ 15 ผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ ต่อค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ และเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลเท่ากับ 1:30 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันปาล์มโอเลอิน อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

3.2 ผลของปริมาณการเติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา CaO

ปริมาณการเติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่ใช้ศึกษา คือ 0, 20, 30, 38, 50 และ 100 เปอร์เซ็นต์ โดยที่ 0% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่ไม่เติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ และ 100% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เพียง $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ โดยไม่ใช้ CaO เป็นตัวรองรับ ผลของการทดลองแสดงดังภาพที่ 16 ผลจากการทดลองพบว่าที่ปริมาณการเติมแคลเซียมไนเตรต 38 เปอร์เซ็นต์ ให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงสุด คือ 89.0 รองลงมา คือ ที่ปริมาณการเติมแคลเซียมไนเตรต 30, 50, 20, 100 และ 0 เปอร์เซ็นต์ โดยให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ คือ 84.1, 82.0, 75.5, 3.2 และ 1.1 ตามลำดับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ และ 100% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ ให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ต่ำ คือ 1-3 จากงานวิจัยของ Watkins *et al.* (2004) พบว่า LiNO_3 สามารถเหนี่ยวนำทางไฟฟ้าต่อพื้นผิว CaO เกิดเป็นพื้นที่ผิวที่ขาดอิเล็กตรอน ซึ่งพื้นที่ผิวนี้นี้จะมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ดังนั้นผลการทดลองเติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

บน CaO อาจเป็นไปได้ว่า Ca^{2+} จาก $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ทำปฏิกิริยากับ CaO ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าบนพื้นผิว CaO เมื่อเปรียบเทียบปริมาณการเติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ที่ 20, 30, 38 และ 50 เปอร์เซ็นต์ พบว่าที่ปริมาณการเติม 38 เปอร์เซ็นต์ ให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงสุด ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าที่ปริมาณการเติม 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์ ทำให้เกิดประจุ Ca^{2+} น้อยจึงทำให้พื้นที่ผิวว่างวอที่เกิดขึ้นมีปริมาณน้อย ในขณะที่ปริมาณการเติม 50 เปอร์เซ็นต์ เป็นปริมาณการเติมที่มากเกินไป ทำให้ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ส่วนเกินไปบดบังพื้นที่ผิวที่ว่างวอทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณการเติมที่ 38 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุดในงานวิจัยนี้



ภาพที่ 16 ผลการเติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ต่อค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ และเปอร์เซ็นต์ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลเท่ากับ 1:30 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันปาล์มโอเลอิน อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

3.3 คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลที่นำมาตรวจสอบคุณสมบัติได้มาจากการทดลองที่สภาวะที่ได้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์มากที่สุดของการผลิต คือ การทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ โดย สภาวะที่นำมาตรวจสอบ คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ ที่อุณหภูมิการกลั่น 420 องศาเซลเซียส และปริมาณการเติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บน CaO ที่ 38 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ เท่ากับ 3 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มโอเลอินโดยควบคุมอุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส อัตราส่วนน้ำมันต่อเมทานอล 1:30 เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันปาล์มโอเลอิน ค่าคุณสมบัติของไบโอดีเซลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4 ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มโอเลอินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ มีค่าความหนาแน่นที่ 15°C เท่ากับ 880 kg/m^3 ความหนืดที่ 40°C เท่ากับ 5.17 cSt จุดวาบไฟเท่ากับ 176°C และจุดไหลเทเท่ากับ 7°C ผ่านเกณฑ์มาตรฐาน ASTM 6751-02 ส่วนสมบัติที่ไม่ผ่านเกณฑ์มาตรฐาน ASTM6751-02 ได้แก่ ปริมาณเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 89.0 เปอร์เซ็นต์ จุดหมอกควันเท่ากับ 16°C และปริมาณโลหะแคลเซียมในไบโอดีเซลเท่ากับ 314 mg/kg

ตารางที่ 4 ค่าคุณสมบัติของไบโอดีเซลที่ผลิตได้เปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานของไบโอดีเซล

คุณสมบัติ	หน่วย	ไบโอดีเซล		
		โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าตามมาตรฐาน ASTM D6751	ค่าตามมาตรฐาน EN14214
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$		
ปริมาณเอสเทอร์	%(m/m)	89.0	≥ 96.5	≥ 96.5
ความหนืดที่อุณหภูมิ 40°C	cSt	5.17	1.9-6.0	3.5-5.0
ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 15°C	kg/m^3	880	860-900	
จุดไหลเท	$^\circ\text{C}$	7	-15-10	
จุดหมอกควัน	$^\circ\text{C}$	16	-3-12	
จุดวาบไฟ	$^\circ\text{C}$	176		≥ 120
ปริมาณโลหะแคลเซียม	mg/kg	314	≤ 5	

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณโลหะที่หลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ (314 ppm) พบว่ามีค่าอยู่ในช่วงใกล้เคียงกับในงานวิจัยของ MacLeod *et al.* (2007) ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา LiNO_3/CaO , NaNO_3/CaO , KNO_3/CaO และ LiNO_3/MgO ซึ่งมีปริมาณไอออนของโลหะตกค้างในน้ำมันอยู่ในช่วง 200-600 ppm ดังนั้นการใช้ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธพันธ์ยังคงเกิดปัญหาจากการปนเปื้อนของโลหะในน้ำมันที่ผลิตได้ซึ่งควรได้รับการแก้ไขต่อไป

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอินที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล โดยใช้การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์และตัวทำละลาย และคาดหวังว่าจะช่วยเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันได้ดีขึ้น และการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอินที่สภาวะปกติ นอกจากนี้ยังได้ทำการตรวจสอบคุณสมบัติของไบโอดีเซลที่ได้ ได้แก่ ความหนืด จุดหมอกควัน จุดไหลเท จุดวาบไฟ ความหนาแน่น จากการศึกษา สามารถสรุปผลได้ดังต่อไปนี้

1. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอินที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลโดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ ในโตรเจน และฟอสฟอรัสอย่างใดอย่างหนึ่ง ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วนน้ำมันต่อเมทานอลที่ 1:30 และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที พบว่าให้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกัน คือ 73.3-75.7 เปอร์เซ็นต์ และถ่านกัมมันต์สามารถป้องกันการเกิดไขที่อุณหภูมิสูงได้

2. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอินที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลโดยเติมตัวทำละลายบิวทานอล และอะซีโตน ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วนน้ำมันต่อเมทานอลที่ 1:30 และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที พบว่าให้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากบิวทานอลและอะซีโตนอาจทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์

3. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอินที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส โดยเติมตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน อัตราส่วนน้ำมันต่อเมทานอลที่ 1:30 และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที พบว่าให้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากเตตระไฮโดรฟูแรนมีค่าอุณหภูมิวิกฤตสูงกว่าเมทานอล จึงอาจทำให้ค่าอุณหภูมิวิกฤตในของผสมน้ำมันปาล์มโอเลอินและเมทานอลมีค่าสูงขึ้น และการเกิดเป็นของไหลเหนือสภาวะวิกฤตยากขึ้น ทำให้เมทานอลทำปฏิกิริยาได้น้อยลง

4. พบว่าการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอินที่สภาวะปกติโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 420 องศาเซลเซียส และปริมาณการเติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ที่ 38% ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3% โดยน้ำหนักน้ำมันปาล์มโอเลอิน โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ

60 องศาเซลเซียส อัตราส่วนน้ำมันต่อเมทานอล 1:30 และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง ได้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ 89.0% และพบว่ามีค่าความหนืด ค่าความหนาแน่น จุดไหลเท และจุดวาบไฟผ่านเกณฑ์มาตรฐาน ส่วนจุดหมอกควันปริมาณเมทิลเอสเทอร์และปริมาณโลหะแคลเซียมในน้ำมันยังไม่ผ่านเกณฑ์มาตรฐาน

ข้อเสนอแนะ

1. การผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลรวมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาควรใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เพื่อป้องกันการเกิดสบู่
2. เมทานอลเหนือสภาวะวิกฤตสามารถทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระได้เร็วกว่าทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ ดังนั้นวิธีผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลเหนือสภาวะวิกฤตจึงเหมาะสมใช้น้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง เช่น น้ำมันปาล์มดิบ หรือน้ำมันพืชที่ผ่านการใช้แล้ว
3. ลดปริมาณการเติม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บน CaO หรือ ควรล้าง $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ส่วนเกินออกจาก CaO ก่อนนำไปใช้ เพื่อป้องกันการหลุดของโลหะแคลเซียมที่ปนเปื้อนในไบโอดีเซล
4. เปลี่ยนชนิดของโลหะในเตาและตัวรองรับโลหะออกไซด์

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- กรมวิชาการเกษตร. 2548. การแปรรูปปาล์มน้ำมัน. **วิชาการปาล์มน้ำมัน**. แหล่งที่มา: <http://www.doa.go.th/palm/linkTechnical/processOilpalm.html>, 18 ตุลาคม 2550.
- สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย. 2548. การผลิตและตรวจสอบมาตรฐานไบโอดีเซลเบื้องต้น. แหล่งที่มา: <http://www.tistr.or.th/tistr2006/source/techno/bio200712.pdf>, 30 ตุลาคม 2550.
- ธวัช สุริวงษ์. 2550. ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันน้ำมันสนุ่นดำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาวิวิพันธ์ชนิด: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- Atsushi, T., T. Masakazu, O. Mai, N.K. Junko, H. Shigenobu, D. Kazunari and H. Michikazu. 2006. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. **Catalysis Today**. 116: 157-161.
- Barnwal, B.K. and M.P. Sharma. 2005. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 9: 363–378.
- Boocock, D.G.B., S.K. Konar, V. Mao and H. Sidi. 1996. Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters. **Biomass Bioenergy**. 11: 43–50.
- Cao, W., H. Han and J. Zhang. 2005. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. **Fuel**. 84: 347–351.
- Darnoko, D. and M. Cheryan. 2000. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 77: 1263–1267.

- Demirbas, A. 2002. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Convers Manage.** 43: 2349–2356.
- Derksen, A., D. Gantz and D.M. Small. 1996. Calorimetry of apolipoprotein-A1 binding to phosphatidylcholine-triolein-cholesterol emulsions. **Biophysical Journal.** 70:330-338.
- Dossat, V., D. Combes and A. Marty. 2002. Lipase-catalyzed transesterification of high oleic sunflower oil. **J. Enzyme Microbial Technol.** 30: 90-94.
- El-Hendawy, A.A. 2003. Influence of HNO_3 oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. **Carbon.** 41: 713-722.
- Freedman, B., E. H. Pryde and T. L. Mounts. 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society.** 61(8): 1638-1643.
- Freedman, B., R. Butterfield and E. Pryde. 1986. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society.** 63(10): 1375–1380.
- Fukuda, H., A. Kondo and H. Noda. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering.** 92: 405-416.
- Geuens, J., J.M. Kremsner, B.A. Nebel, S. Schober, R.A. Dommisse, M. Mittelbach, S. Tavernier, C.O. Kappe and B.U.W. 2008. Maes. Microwave-assisted catalyst-free transesterification of triglycerides with 1-butanol under supercritical conditions. **Energy&Fuels.** 22: 643-645
- Guo, Y. and D.A. Rockstraw. 2006. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H_3PO_4 activation. **Carbon.** 44: 1464-1475.

- Guo, Y. and D.A. Rockstraw. 2007. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. **Microporous and Mesoporous Materials**. 100: 12-19.
- Horikawa, Y., Y. Uchino and T. Sako. 2003. Alkylation and acetal formation using supercritical alcohol without catalyst. **Chemistry Letters**. 32(3): 232.
- Jitputti, J., B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit and K. Bunyakiat. 2006. Transesterification of crude palm oil and crude coconut oil by different solid catalyst. **Chemical Engineering Journal**. 116: 6166
- Kose, O., M. Tuter and H.A. Aksoy. 2002. Immobilized *Candida Antarctica* lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-medium. **Bioresource Technology**. 83: 125-129.
- Kulkarni, M.G., A.K. Dalai and N.N. Bakhshi. 2007. Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. **Bioresource Technology**. 98: 2027-2033.
- Kusdiana, D. and S. Saka. 2001. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuels as treated in supercritical methanol. **Fuel**. 80: 693–698.
- Kusdiana, D. and S. Saka. 2004. Effect of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**. 91: 289–295.
- Lambert, J.B., H.F. Shurvell, D.A. Lightner and R.G. Cooks. 1998. **Organic Structural Spectroscopy**. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Li, D. and M.A. McHugh. 2004. Limited polysulfone solubility in supercritical dimethyl ether with THF and DMF cosolvents. **J. of Supercritical Fluids**. 28: 79-83.

- Ma, F., L.D. Clements and M.A. Hanna. 1998. The effect of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**. 41(5): 1261–1264.
- Ma, F. and M.A. Hanna. 1999. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. 70: 1-15
- Macias-Garcia, A., M.A. Diaz-Diez, E.M. Cuerda-Correa, M. Olivares-Marin and J. Ganan-Gomez. 2006. Study of the pore size distribution and fractal dimension of HNO₃-treated activated carbons. **Applied Surface Science**. 252: 5972-5975.
- MacLeod, C.S., A.P. Harvey, A.F. Lee and K. Wilson. 2007. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. **Chem. Eng. J.** 135(1-2): 63-70.
- Madras, G., C. Kolluru and R. Kumar. 2004. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel**. 83: 2029–2033.
- Marchetti, J.M., V.U. Miguel and A.F. Errazu. 2007. Possible method for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 11: 1300–1311.
- Meher, L.C., D. Vidya and S.N. Naik. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 10: 248-268.
- Migdal-Mikuli, A., J. Hetmanczyk and L. Hetmanczyk. 2007. Thermal behavior of [Ca(H₂O)₄](NO₃)₂. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 89: 499-503.
- Mohamed, F.Sh., W.A. Khater and M.R. Mostafa. 2006. Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulfuric acid. **Chem. Eng. J.** 116: 47-52.

Nelson, L.A., T.A. Foglia and W.N. Marmer. 1996. Lipase catalyzed production of biodiesel.

Journal of the American Oil Chemists' Society. 73(8): 1191–1195.

Saka, S. and D. Kusdiana. 2001. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel.** 80: 225-231.

Schuchardt, U., R. Sercheli and R.M. Vargas. 1998. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society.** 9(1): 199–210.

Wang, L. and J. Yang. 2007. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. **Fuel.** 86: 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.

Watkins, R.S., A.F. Lee and K. Wilson. 2004. Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications. **Green Chem.** 6: 335340

White, A., P. Handler, E.L. Smith. 1973. **Principles of Biochemistry**, 5th ed., McGraw-Hill, New York.

Yang, Z. and W. Xie. 2007. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. **Fuel Processing Technology.** 88: 631-638.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ค่าสะพานไฟฟ้าเคชันและการคำนวณมวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์มโอเลอิน

การวิเคราะห์ค่าสaponิฟิเคชัน

หลักการตามวิธี มอก.44-2516

ค่าสaponิฟิเคชัน คือ จำนวนมิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาเป็นกลางพอดีกับน้ำมันหนัก 1 กรัม

1. วิธีเตรียมสารเคมีที่ใช้วิเคราะห์

1.1 เตรียมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์ โดยละลายฟีนอล์ฟทาลีน 1 กรัม ในเอทิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร เติมเอทิลแอลกอฮอล์จนกระทั่งปริมาตรสารละลายเท่ากับ 100 มิลลิลิตร

1.2 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทิลแอลกอฮอล์ 0.5 นอร์มัล

1.3 เตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.5 นอร์มัล

2 วิธีการวิเคราะห์

2.1 ชั่งน้ำมันใส่ในขวดแก้ว 2 กรัม โดยให้มีความคลาดเคลื่อนได้เพียง 0.001 กรัม เติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (ข้อ 1.2) ปริมาตร 25 มิลลิลิตร รีฟลักซ์โดยให้ความร้อนพอเดือด ประมาณ 1 ชั่วโมง ทำให้เย็นแล้วเติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์ (ข้อ 1.1) 4-5 หยดลงในขวดแก้วและไตเตรตด้วยสารละลายมาตรฐานกรดไฮโดรคลอริก (ข้อ 1.3) จนสีชมพูจางหายไป

2.2 ทำเช่นเดียวกับข้อ 2.1 แต่ไม่ต้องใช้น้ำมัน

3. วิธีการคำนวณ

$$\text{ค่าสะปอนิฟิเคชัน} = \frac{56.1 \times N \times (a-b)}{P}$$

a = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานกรดไฮโดรคลอริก (ข้อ 1.3) ที่ใช้ไตเตรตในข้อ 2.2 หน่วยเป็น มิลลิตร

b = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานกรดไฮโดรคลอริก (ข้อ 1.3) ที่ใช้ไตเตรตในข้อ 2.1 หน่วยเป็น มิลลิตร

N = ค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดไฮโดรคลอริก (ข้อ 1.3) หน่วยเป็นนอร์มัล

P = น้ำหนักน้ำมัน หน่วยเป็นกรัม

4. ผลการคำนวณค่าสะปอนิฟิเคชัน

Blank = 20.9

น้ำมันปาล์มโอเลอินหนัก 2.0001 กรัม

ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไตเตรต 6.2 มิลลิตร

$$\begin{aligned} \text{ค่าสะปอนิฟิเคชัน} &= \frac{56.1 \times 0.5 \times (20.9-6.6)}{2.0001} \\ &= 200.5 \end{aligned}$$

การคำนวณมวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์มโอเลอิน

การคำนวณมวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์มโอเลอินใช้วิธีการคำนวณของ White *et al.* (1973) ซึ่งมีสูตร คือ

$$\text{มวลโมเลกุลเฉลี่ย} = \frac{(3 \times 56 \times 1000)}{\text{ค่าสะปอนิฟิเคชัน}}$$

$$\text{มวลโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันปาล์มโอเลอิน} = (3 \times 56 \times 1000)/200.5 = 837.9 \text{ กรัม}$$

ภาคผนวก ข
การเตรียมสารตั้งต้น

การเตรียมสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

มวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์มโอเลอิน	= 837.9 กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของเมทานอล	= 32.04 กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของบิวทานอล	= 74.12 กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของอะซีโตน	= 58.08 กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของเตตระไฮโดรฟูแรน	= 72.11 กรัมต่อโมล

การเตรียมอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มีขั้นตอนการคำนวณดังนี้

1. การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล

ใช้น้ำมันปาล์มโอเลอิน 140 กรัม

จำนวน โมล = จำนวนสาร(g)/น้ำหนักโมเลกุล(g/mol)

จะได้ จำนวนโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอิน เท่ากับ $140/837.9 = 0.167$ โมล

ต้องการเตรียมอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอล = 1:30

จะได้จำนวนโมลของเมทานอล = $30 \times 0.167 = 5.01$ โมล หรือ 160.52 กรัม

ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ใช้ 3 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักน้ำมันปาล์มโอเลอิน = 4.20 กรัม

อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อตัวทำละลาย = 1:2

จะได้จำนวนโมลของตัวทำละลาย = $2 \times 0.167 = 0.33$ โมล

น้ำหนักของบิวทานอล = $0.33 \times 74.12 = 24.46$ กรัม

น้ำหนักของอะซีโตน = $0.33 \times 58.08 = 19.17$ กรัม

น้ำหนักของเตตระไฮโดรฟูแรน = $0.33 \times 72.11 = 23.80$ กรัม

เพราะฉะนั้นส่วนผสมที่ได้จากการเตรียมคือ

น้ำมันปาล์มโอเลอิน : เมทานอล : ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ = 140 กรัม : 160.52 กรัม : 4.20 กรัม

น้ำมันปาล์มโอเลอิน : เมทานอล : บิวทานอล = 140 กรัม : 160.52 กรัม : 24.46 กรัม

น้ำมันปาล์มโอเลอิน : เมทานอล : อะซีโตน = 140 กรัม : 160.52 กรัม : 19.17 กรัม

น้ำมันปาล์มโอเลอิน : เมทานอล : เตตระไฮโดรฟูแรน = 140 กรัม : 160.52 กรัม : 23.80 กรัม

2. การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะปกติ

ใช้น้ำมันปาล์มโอเลอิน 30 กรัม

จำนวนโมล = จำนวนสาร(g)/น้ำหนักโมเลกุล(g/mol)

จะได้ จำนวนโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอิน เท่ากับ $30/837.9 = 0.036$ โมล

ต้องการเตรียมอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอล = 1:30

จะได้จำนวนโมลของเมทานอล = $30 \times 0.036 = 1.08$ โมล หรือ 37.37 กรัม

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ 3 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักน้ำมันปาล์มโอเลอิน = 0.9 กรัม

เพราะฉะนั้นส่วนผสมที่ได้จากการเตรียมคือ

น้ำมันปาล์มโอเลอิน : เมทานอล : ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 30$ กรัม : 37.37 กรัม : 4.20 กรัม

น้ำมันปาล์มโอเลอิน : เมทานอล : บิวทานอล = 140 กรัม : 160.52 กรัม : 24.46 กรัม

น้ำมันปาล์มโอเลอิน : เมทานอล : อะซีโตน = 140 กรัม : 160.52 กรัม : 19.17 กรัม

น้ำมันปาล์มโอเลอิน : เมทานอล : เติตระไฮโดรฟูแรน = 140 กรัม : 160.52 กรัม : 23.80 กรัม

3. การคำนวณเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บน CaO

$$\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{CaO} = \left[\frac{\text{น้ำหนัก } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2}{\text{น้ำหนัก } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{น้ำหนัก } \text{CaO}} \right] \times 100$$

กำหนดให้น้ำหนัก $\text{CaO} = 5$ กรัม

ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยา 38% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ จะได้ว่า

$$0.38 = \frac{\text{น้ำหนัก } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2}{\text{น้ำหนัก } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 1.5}$$

จะได้ว่า น้ำหนัก $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ที่ใช้เตรียมเท่ากับ 3.06 กรัม

ภาคผนวก ค

การวิเคราะห์ค่า Fatty Acid Methyl Ester ในไบโอดีเซล โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ
และพื้นที่ใต้กราฟของโครมาโทแกรม

การวิเคราะห์ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

1. อุปกรณ์เครื่องแก้ว

1.1 ขวดบรรจุสาร (vial) และฝาหมุนปิด PTFE – septa ความจุ 2 มิลลิลิตร

1.2 ขวดวัดปริมาตร ความจุ 100 มิลลิลิตร

1.3 ไมโครปิเปต (microliter pipette) ขนาด 20-100 μ l และ 200-1000 μ l

2. สารเคมี

2.1 เฮปเทน (heptane, บริสุทธิ์ 99.82%(GC) บริษัท Fisher Scientific)

2.2 เมทิลเฮปตะดิกาโนเอท (methyl heptadecanoate, บริสุทธิ์ $\geq 95.0\%$ (GC) บริษัท Fluka)

2.3 สารละลายเมทิลเฮปตะดิกาโนเอท 10 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร เตรียมโดย ชั่งน้ำหนัก เมทิลเฮปตะดิกาโนเอท (methyl heptadecanoate) 1000 มิลลิกรัม ใส่ลงในขวดวัดปริมาตร ความจุ 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยสารละลายเฮปเทน

3. การเตรียมสารตัวอย่างไบโอดีเซล

ชั่งตัวอย่างไบโอดีเซล 50 มิลลิกรัม ใส่ในขวดบรรจุสาร ขนาด 2 มิลลิลิตร จากนั้นเติม Internal solution 1 มิลลิลิตร โดยใช้ไมโครปิเปต นำไปฉีดเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

4. การคำนวณปริมาณเมทิลเอสเทอร์

หลังจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยใช้วิธีแบบ internal standard ใช้ เมทิลเฮปตะดิกาโนเอท (methyl heptadecanoate, C17:0) เป็น internal standard

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในน้ำมันไบโอดีเซล มีสูตรคำนวณคือ

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

โดยที่ $\sum A$ = ผลรวมของพื้นที่ใต้กราฟตั้งแต่ C14:0 ถึง C24:0

A_{EI} = พื้นที่ใต้กราฟของเมทิลเฮปตะดิกาโนเอต (C17:0)

C_{EI} = ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลเฮปตะดิกาโนเอต หน่วย มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

V_{EI} = ปริมาตรของสารละลายเมทิลเฮปตะดิกาโนเอต หน่วย มิลลิลิตร

W = น้ำหนักตัวอย่างไบโอดีเซล หน่วยมิลลิกรัม

ค่าเปอร์เซ็นต์ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์ (% yield) หาได้จาก

$$\% \text{ ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์} = \frac{(\text{น้ำหนักน้ำมันไบโอดีเซล}) \times (\% \text{ เมทิลเอสเทอร์})}{\text{น้ำหนักน้ำมันปาล์มโอเลอินเริ่มต้น}}$$

ตารางผนวกที่ ค1 การวิเคราะห์ผลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ข้อมูลจากโครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของโครมาโทแกรมในภาพภาคผนวก ค14

เมทิลเอสเทอร์	Retention time (min)	พื้นที่ใต้กราฟ (counts)
C14:0	3.421	52859
C16:0	4.935	1989503
C16:1	5.193	-
C17:0	6.0470	1178692
C18:0	7.111	122851
C18:1	7.444	2450782
C18:2	8.000	682666
C18:3	9.013	3259
C20:0	9.865	7965
C22:0	14.449	-
C22:1	-	-
C24:0	22.350	-

การคำนวณปริมาณเมทิลเอสเทอร์

จากสูตรการคำนวณเมทิลเอสเทอร์

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

จากตารางผนวกที่ ค1 จะได้

$$\begin{aligned} \sum A &= 52859 + 1989503 + 1178692 + 122851 + 2450782 + 682666 + 3259 + 7965 \\ &= 6488577 \end{aligned}$$

$$A_{EI} = 1178692$$

$$C_{EI} = 10.0567 \text{ มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร}$$

$$V_{EI} = 1 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$W = 50.9 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\text{เมทิลเอสเทอร์} = \frac{(6488577 - 1178692) \times 10.0567 \times 1 \times 100}{1178692 \times 50.9}$$

$$= 89.0 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

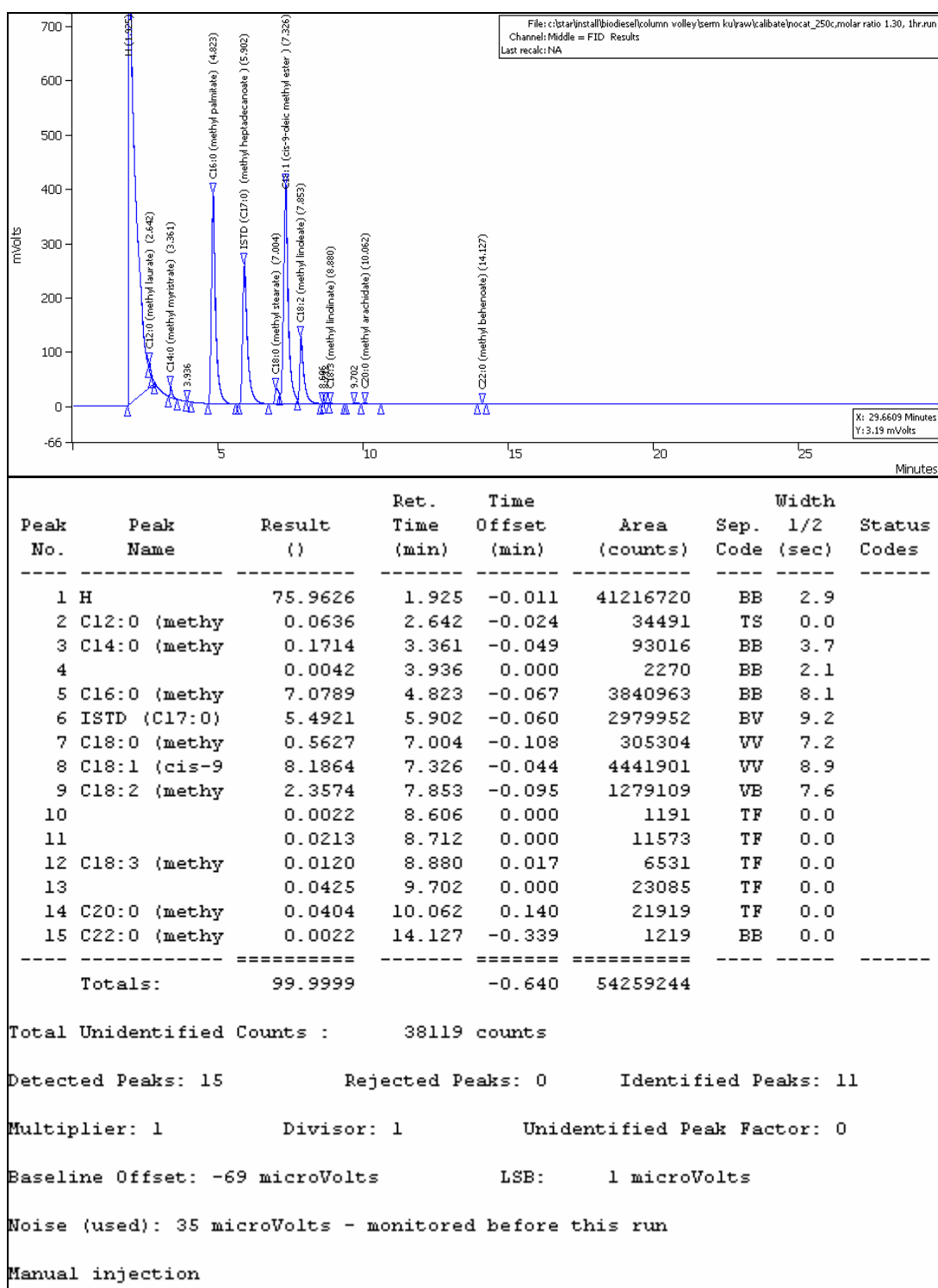
การหาค่าผลผลิตเมทิลเอสเทอร์ (%yield of methyl ester)

$$\text{ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์} = \frac{(\text{น้ำหนักน้ำมันที่ได้จากปฏิกิริยา}) \times (\% \text{ เมทิลเอสเทอร์})}{\text{น้ำหนักน้ำมันปาล์มโอเลอินเริ่มต้น}}$$

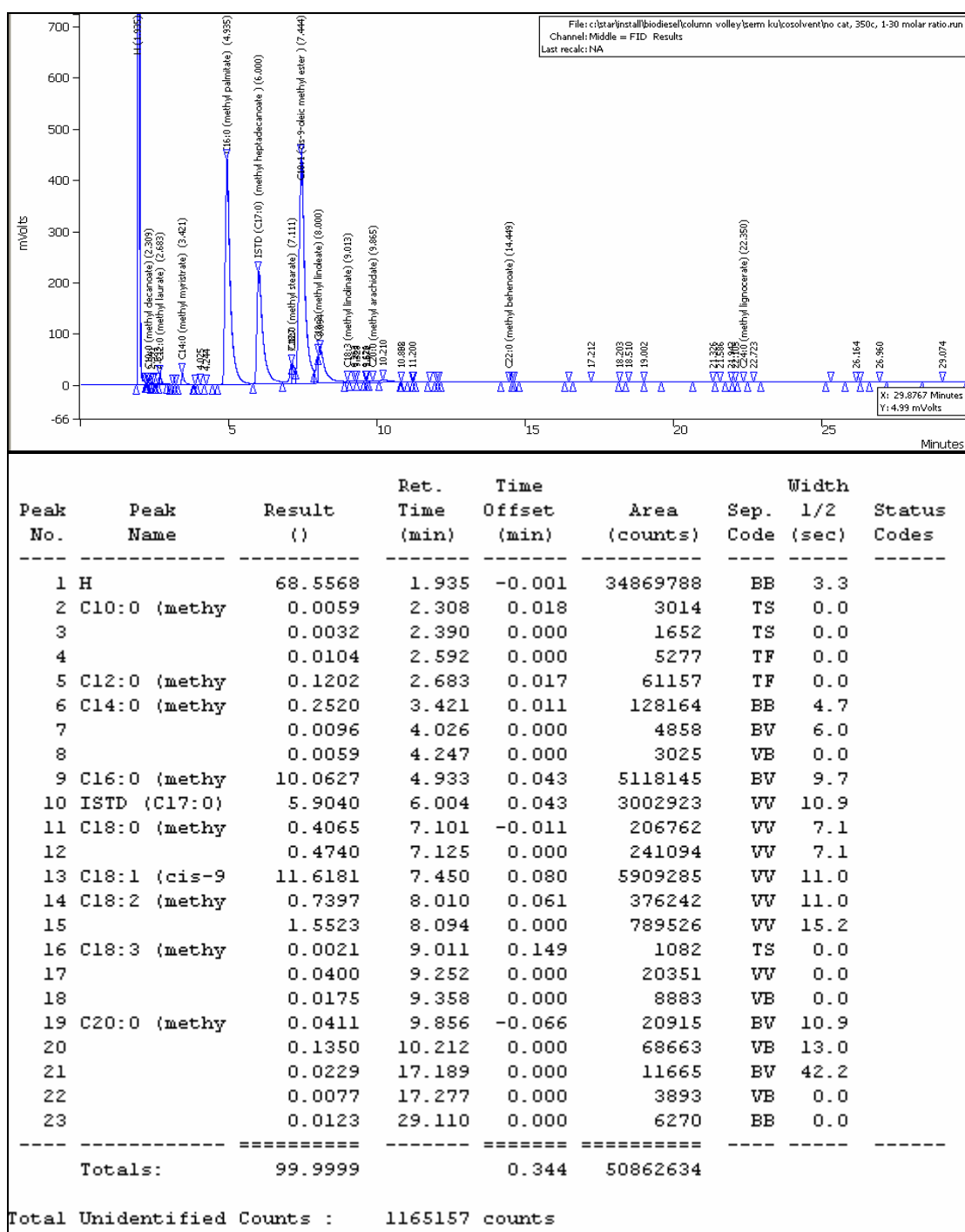
$$\text{ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์} = \frac{89.0 \times 27.6}{30}$$

$$\text{ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์} = 81.9 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

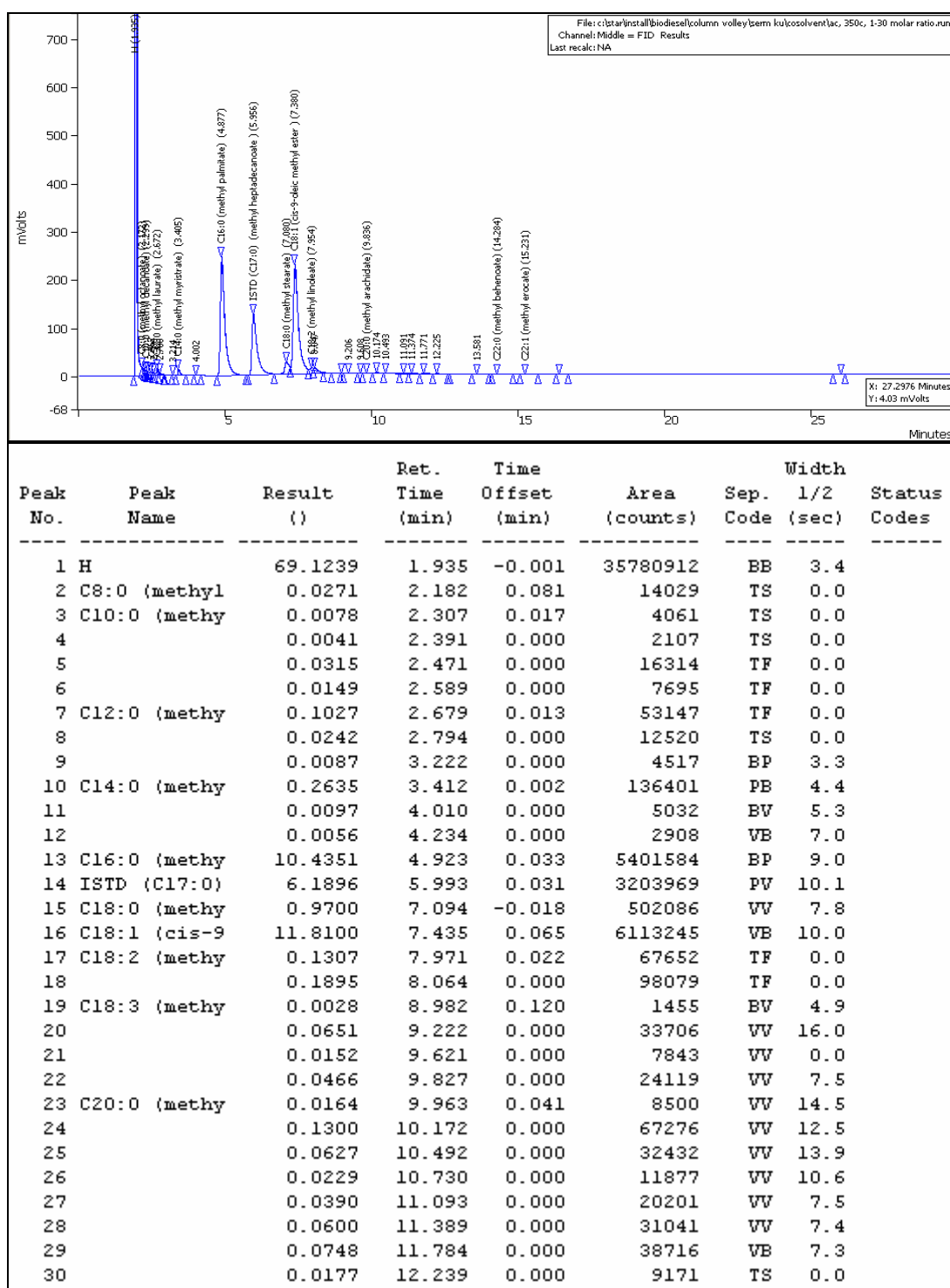
พื้นที่ได้กราฟของโครมาโทแกรมแสดงดังภาพผนวกที่ ค1 ถึง ค22



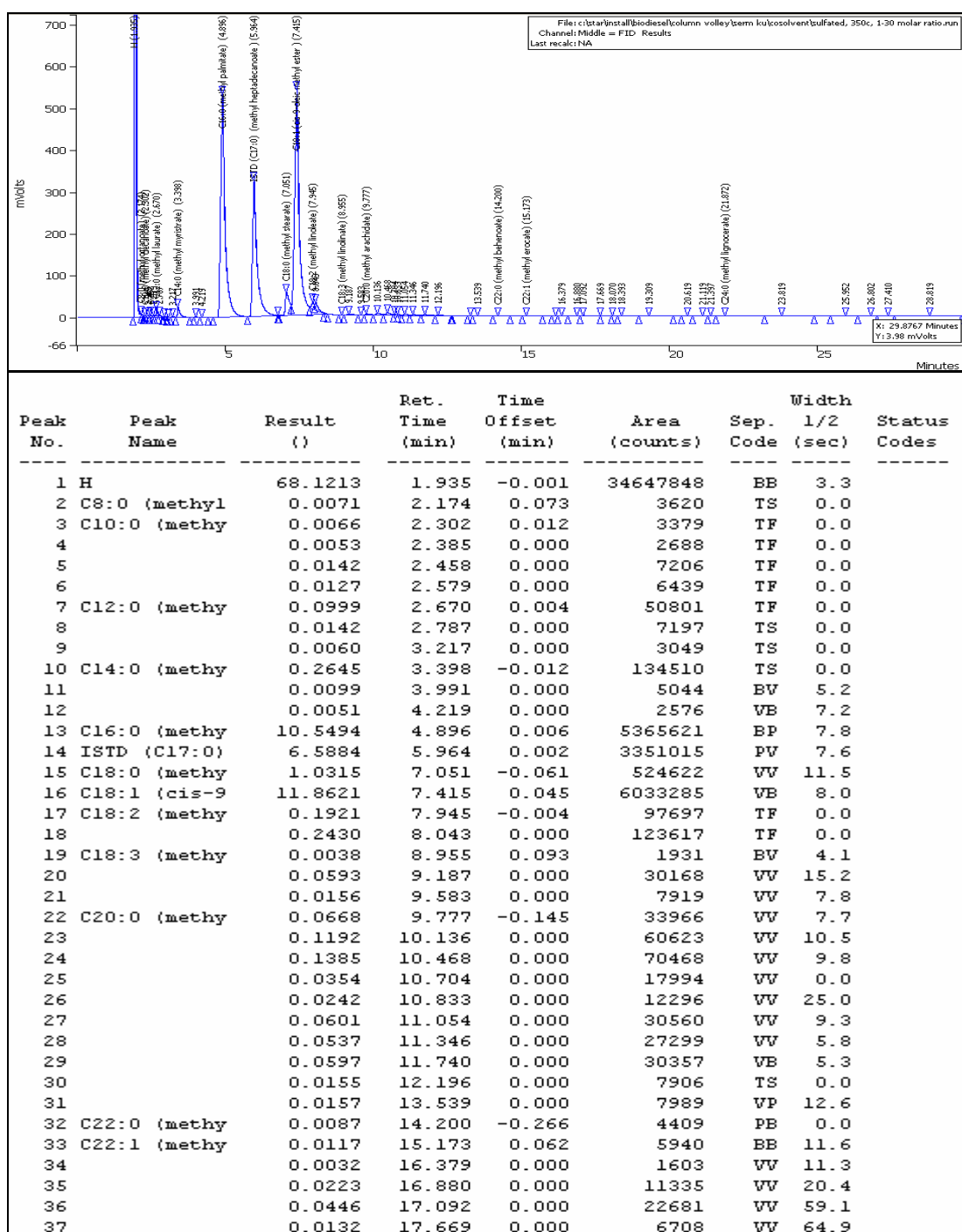
ภาพผนวกที่ ๑1 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส



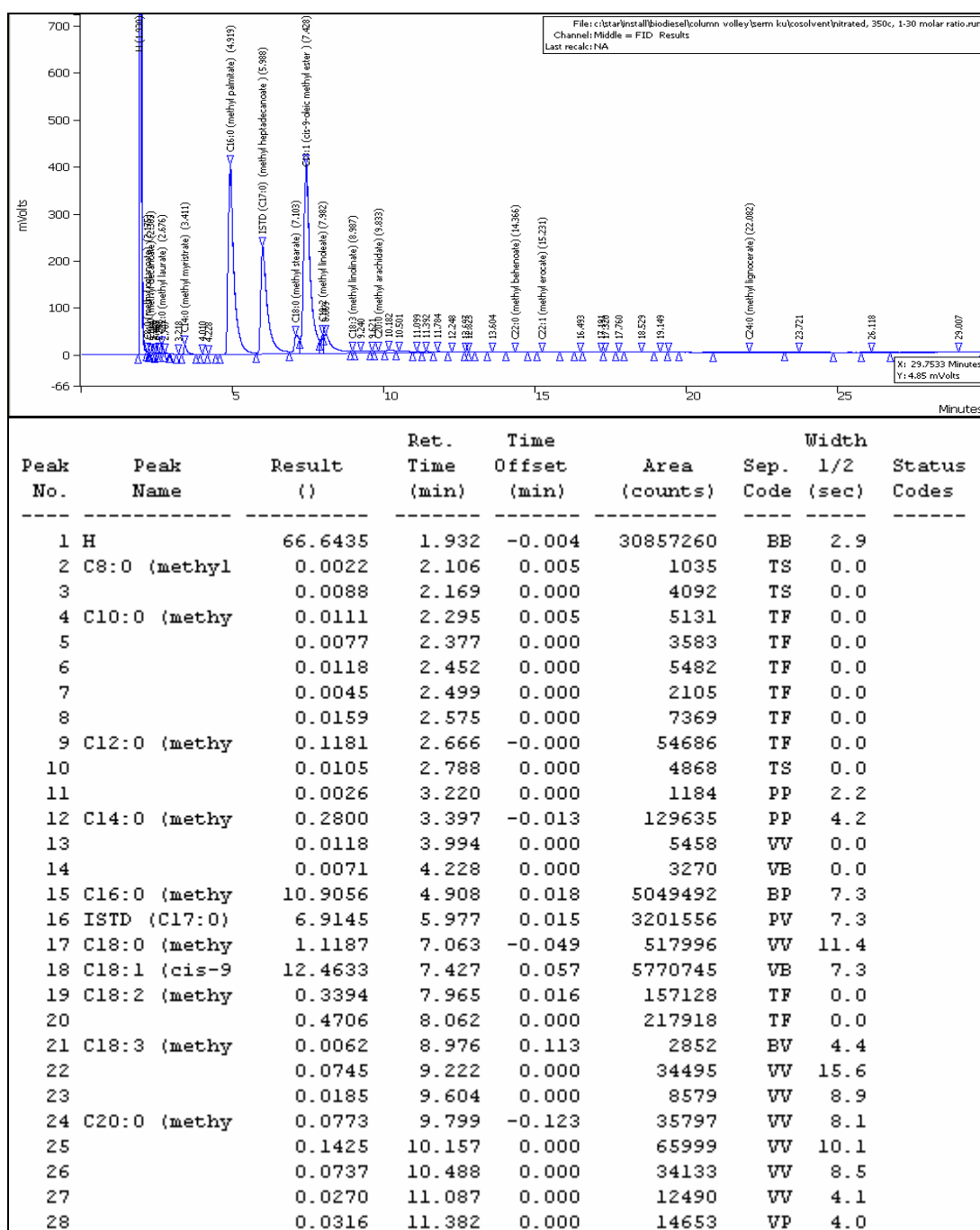
ภาพผนวกที่ ๑2 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



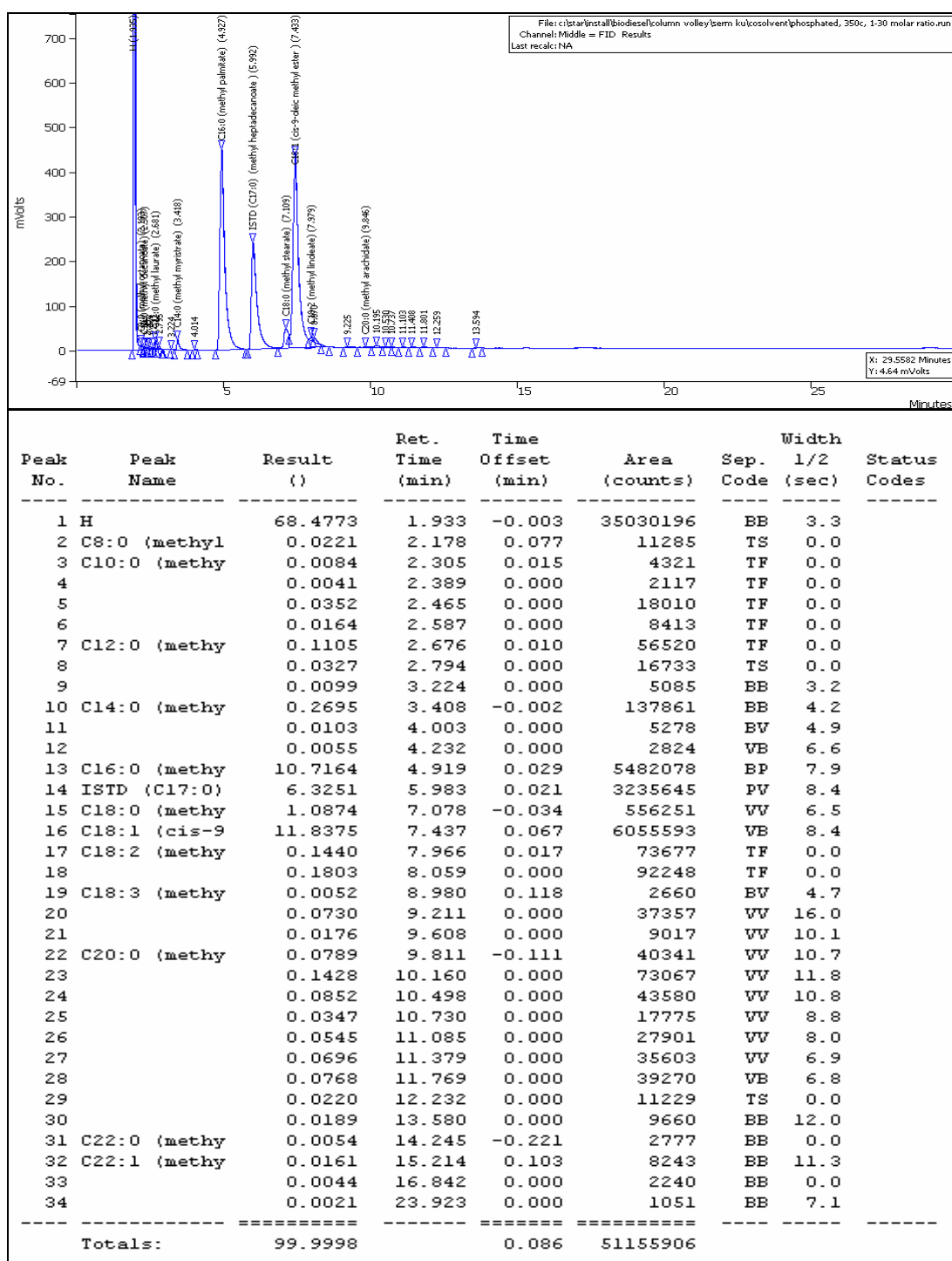
ภาพผนวกที่ ๓3 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอล ที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



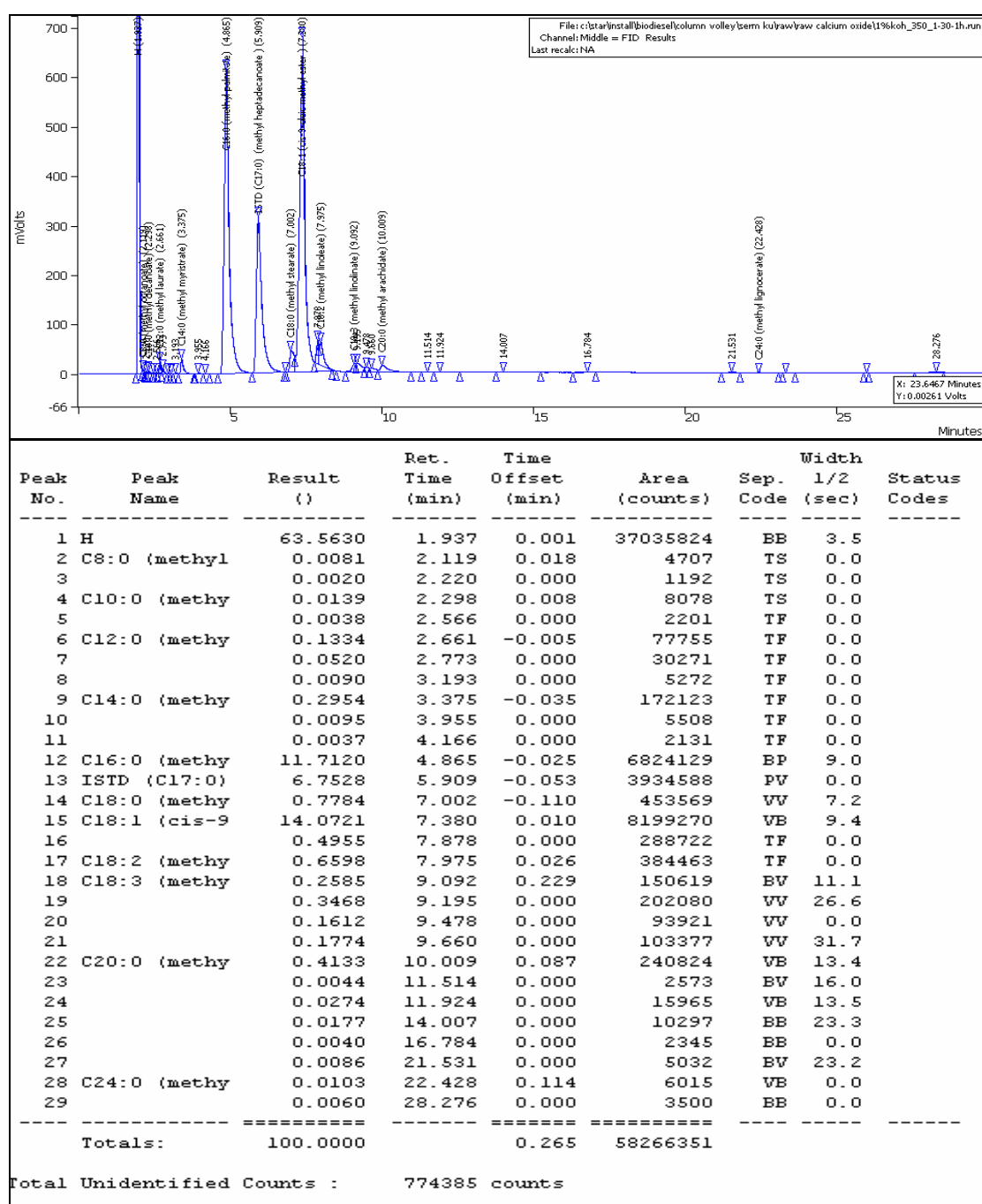
ภาพผนวกที่ ๑๔ โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีฟังก์ชันซัลเฟอร์ 3% โดยใช้น้ำมันดิบ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



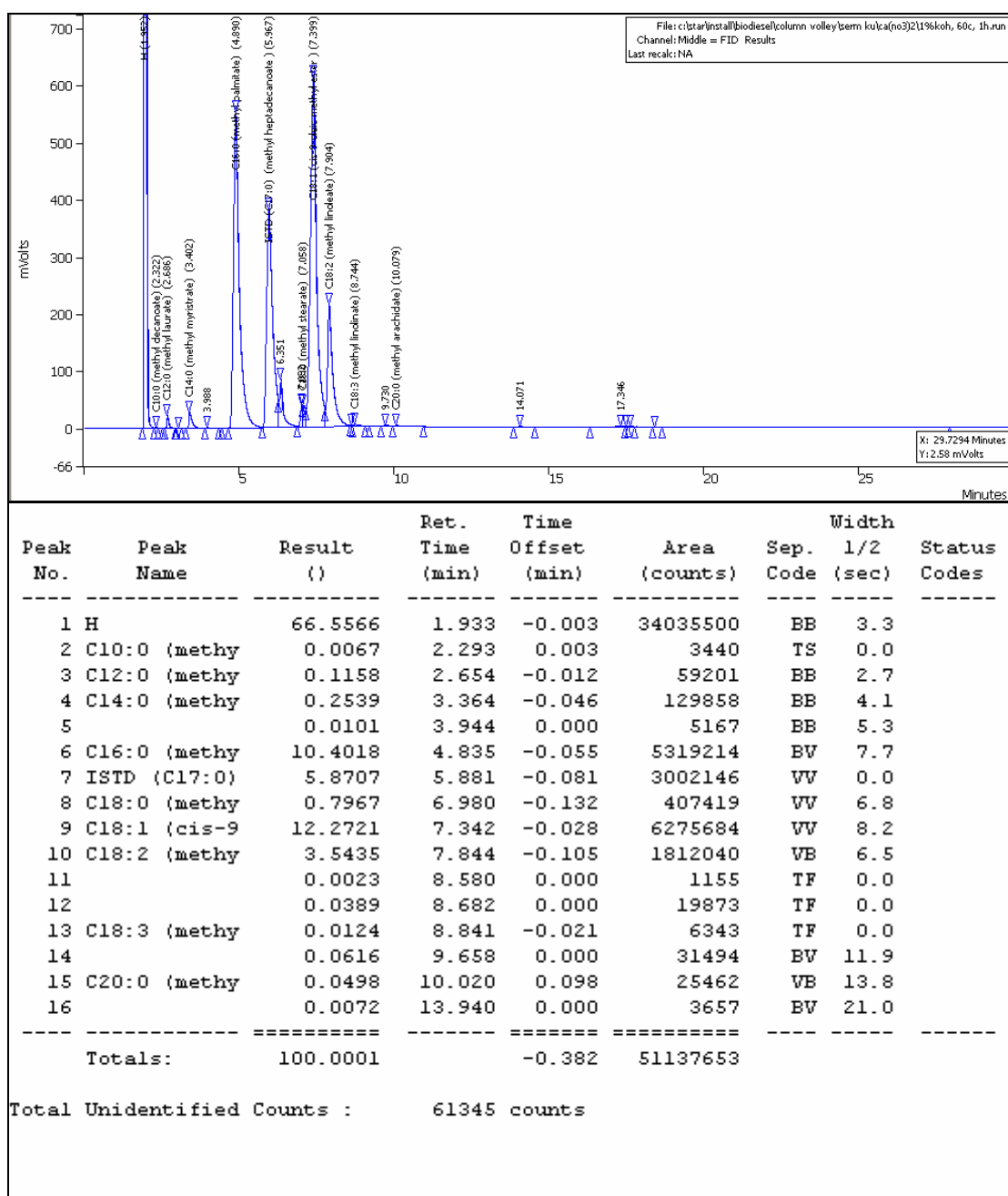
ภาพผนวกที่ ๑๕ โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจน 3% โดยใช้น้ำมัน ถั่วลิสง โดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



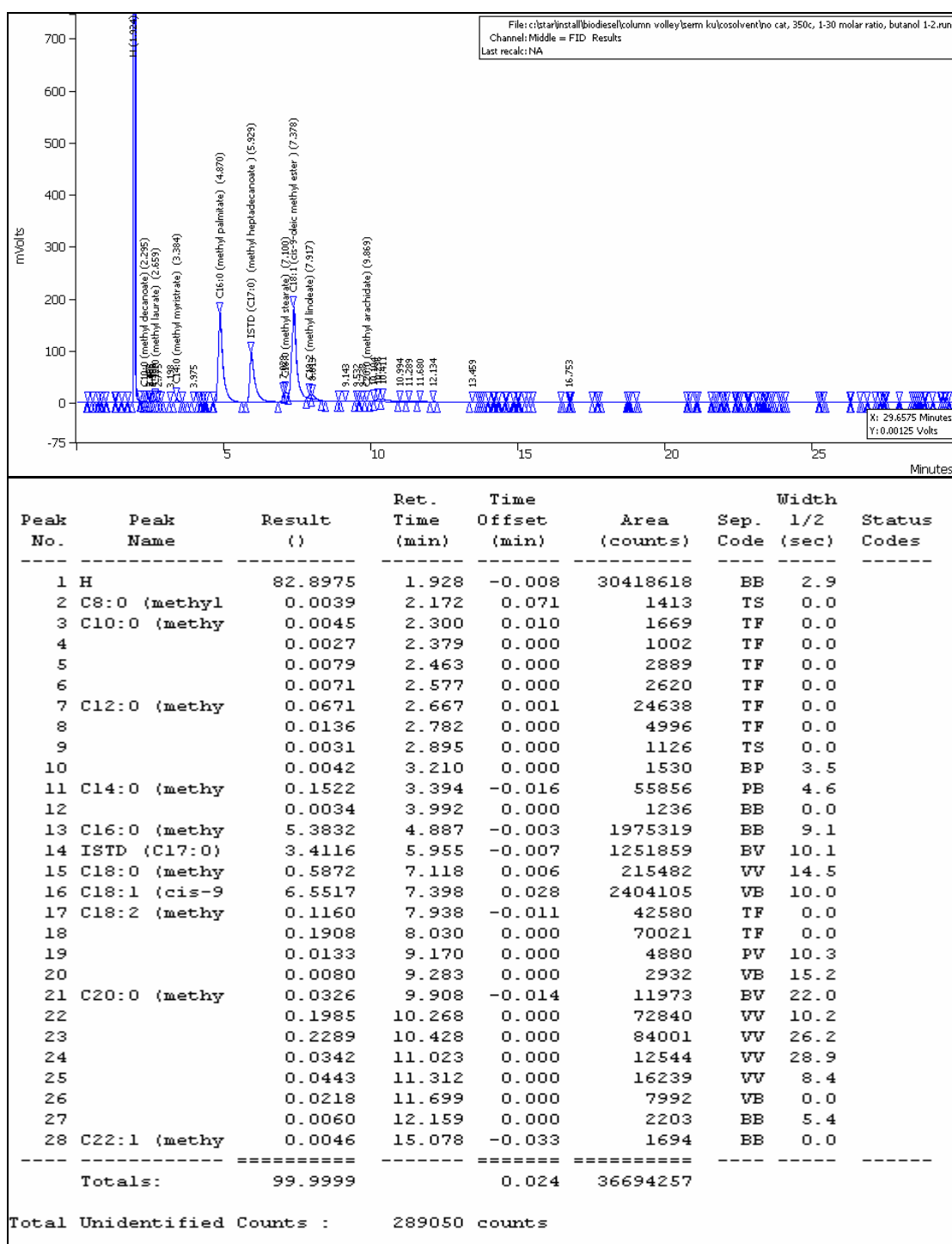
ภาพผนวกที่ ๑๖ โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่มีฟังก์ชันฟอสฟอรัส 3% โดยใช้น้ำมันปาล์ม อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



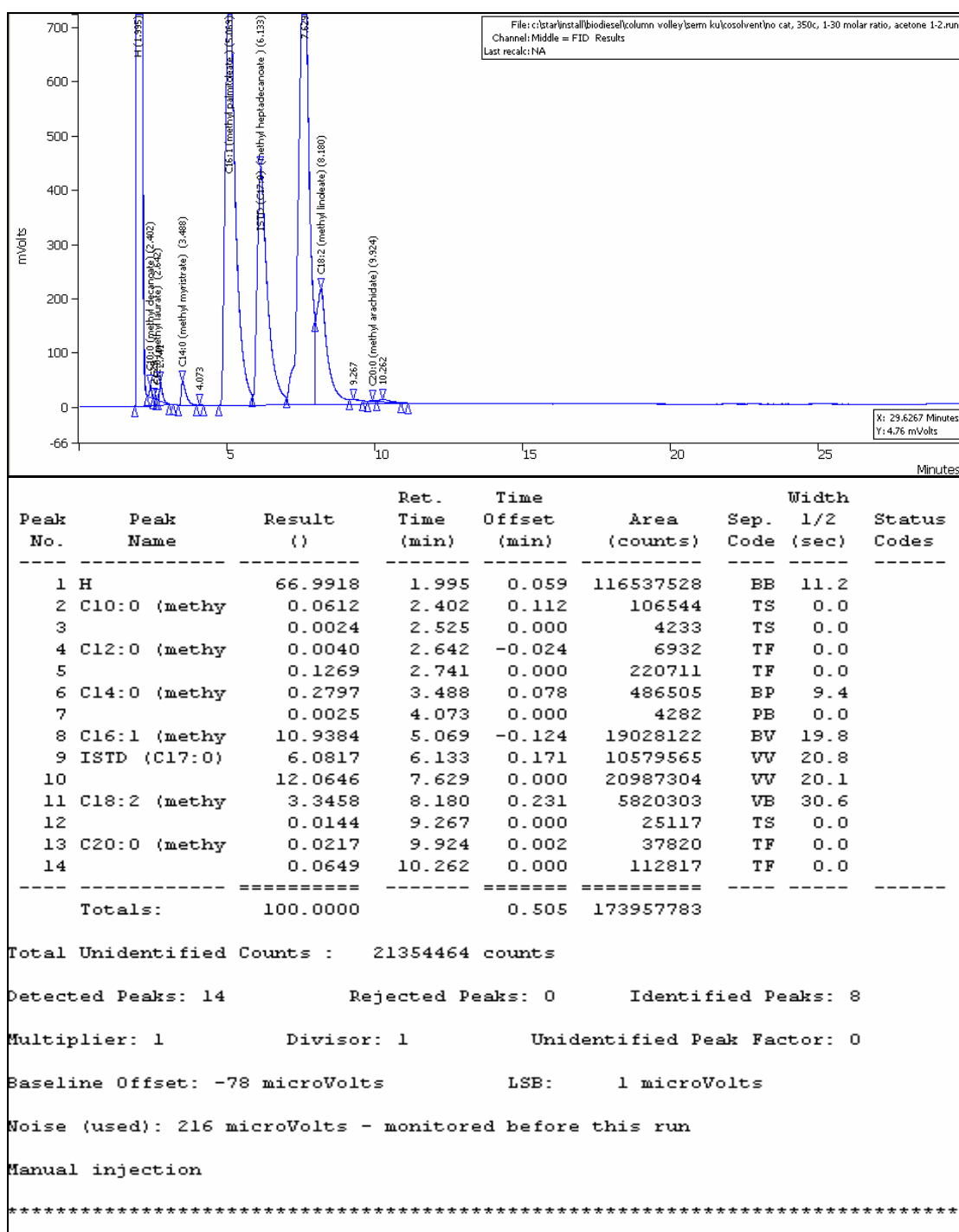
ภาพผนวกที่ ๑๗ โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



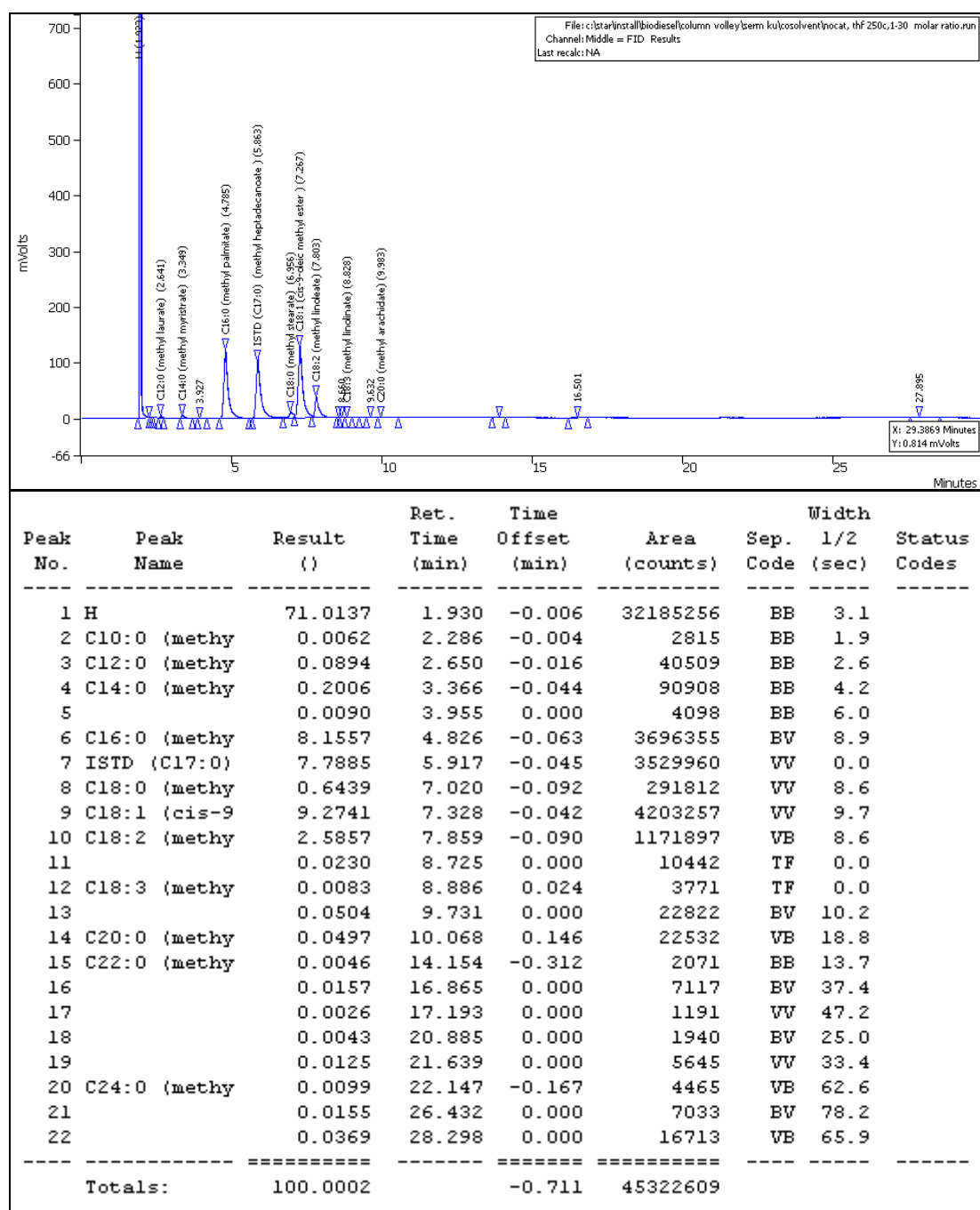
ภาพผนวกที่ ๑๘ โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



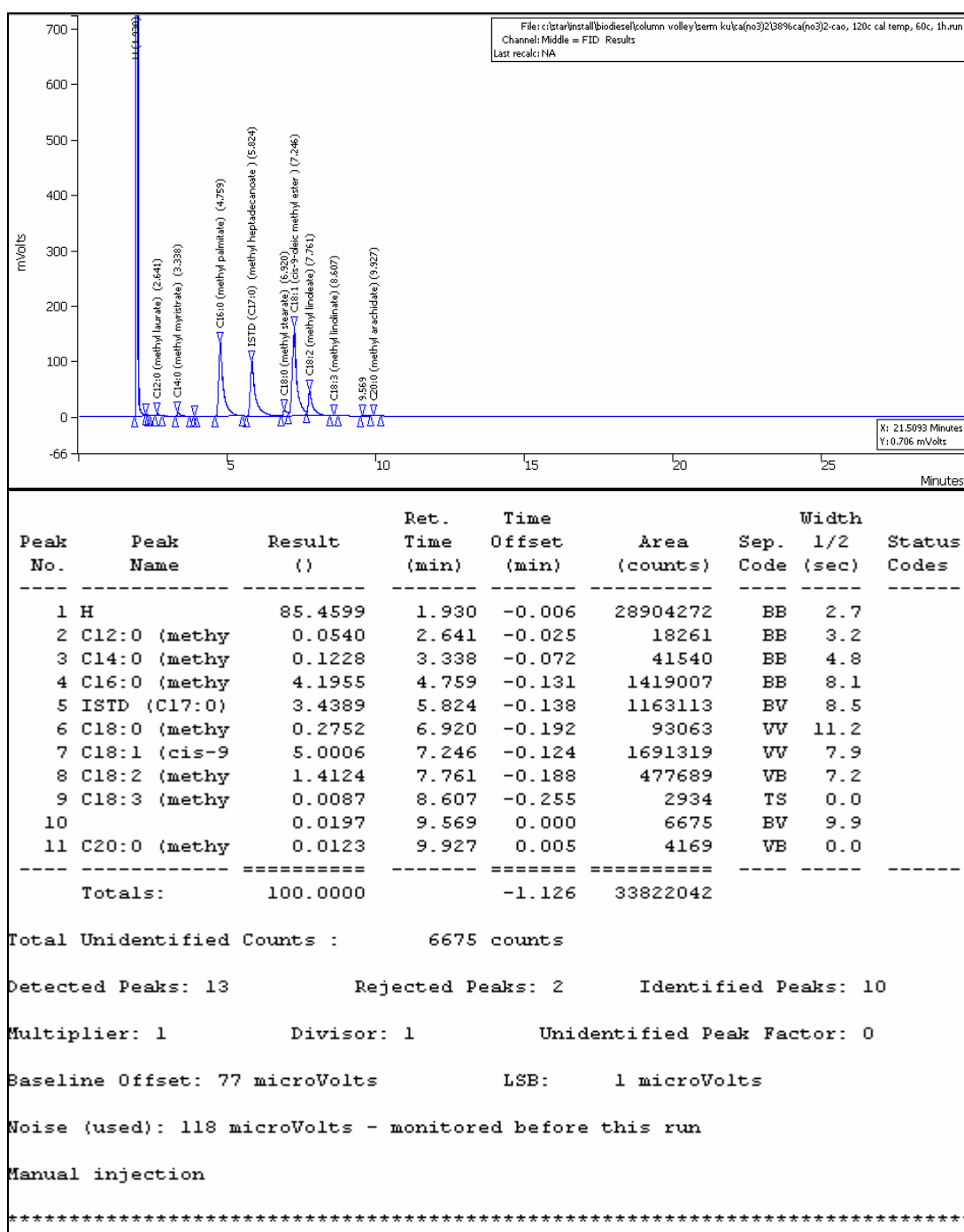
ภาพผนวกที่ ๑๑ โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อบิวทานอลที่ 1:2 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



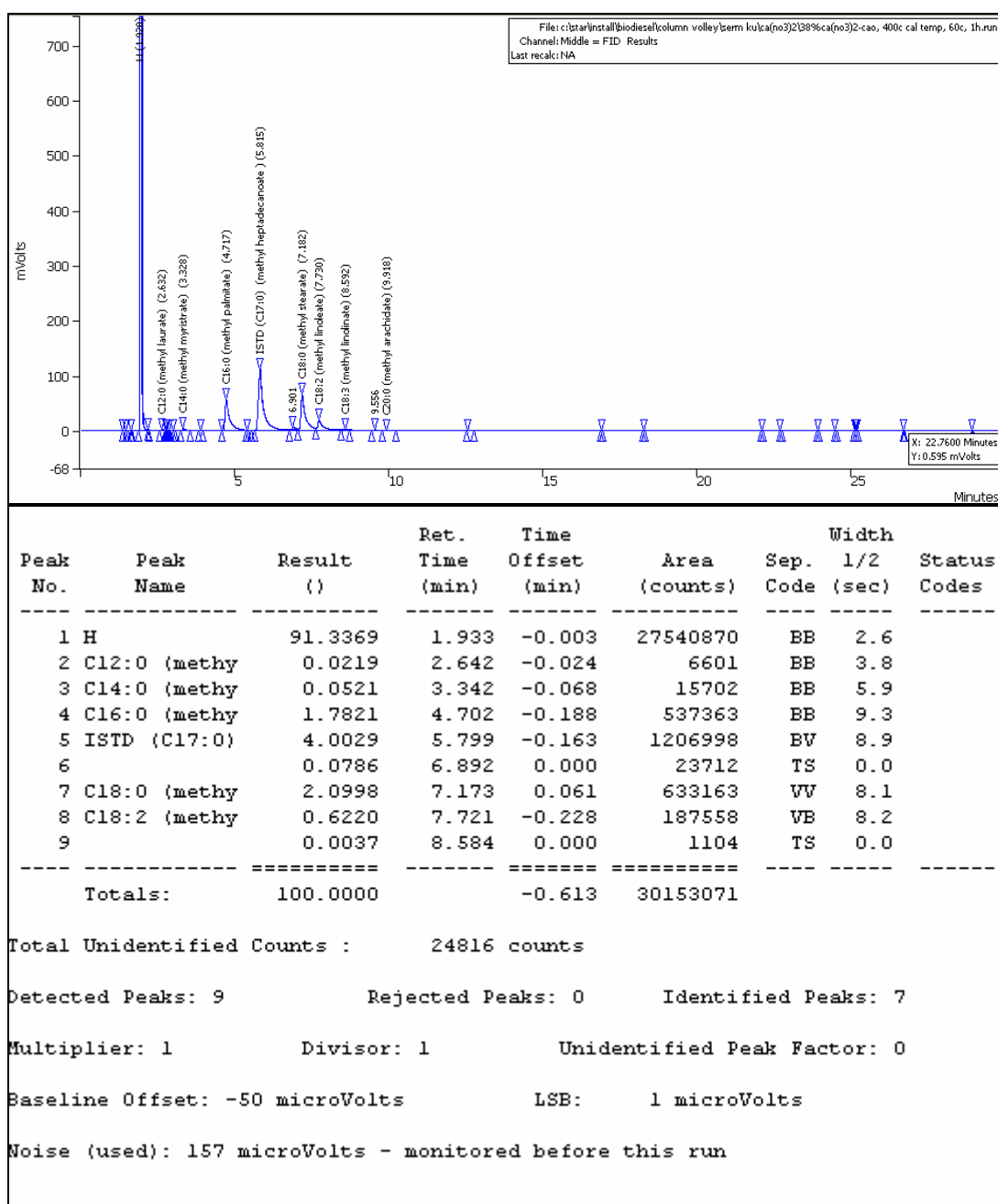
ภาพผนวกที่ 10 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่ออะซิโตนที่ 1:2 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



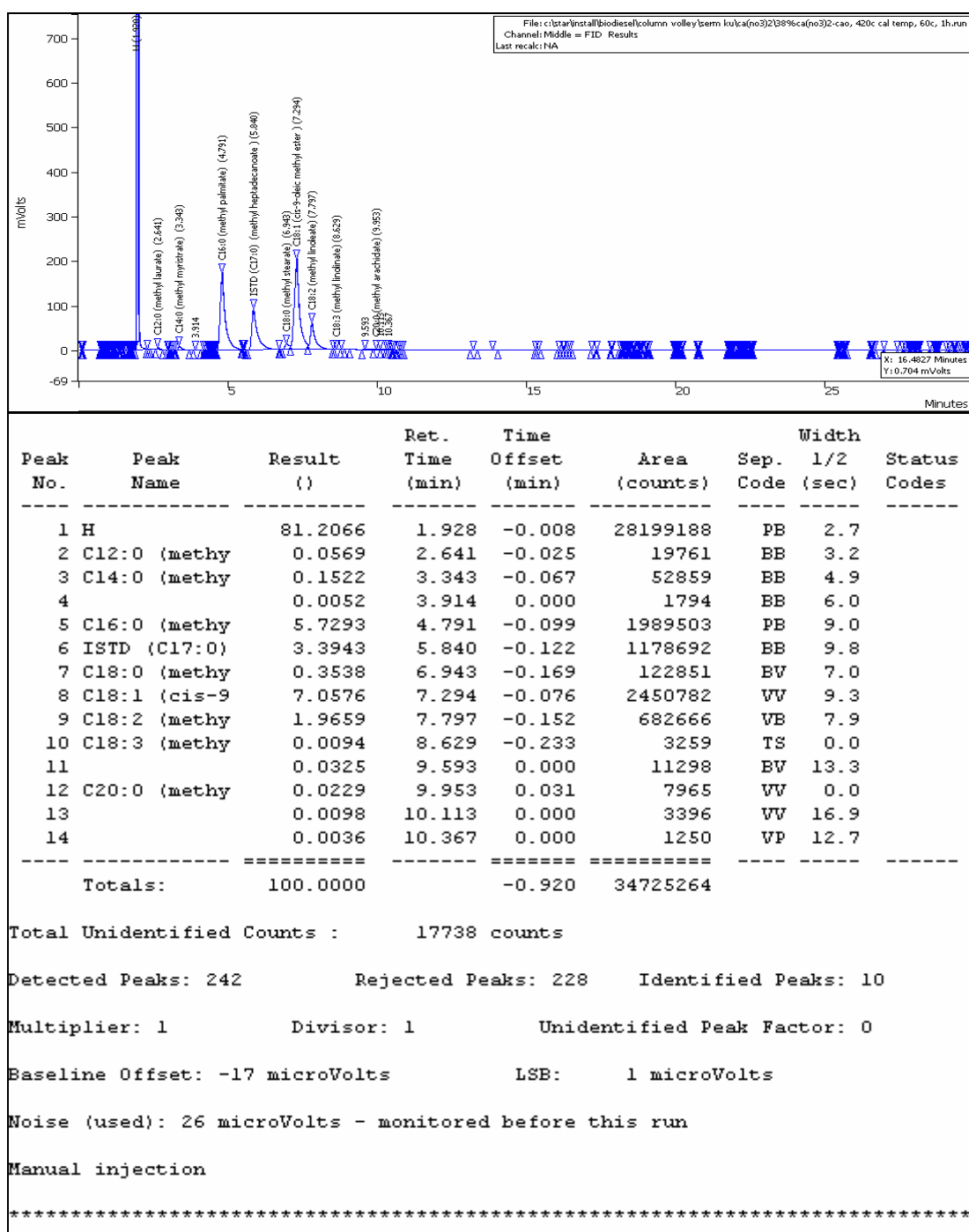
ภาพผนวกที่ 11 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเตตระไฮโดรฟูแรนที่ 1:2 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส



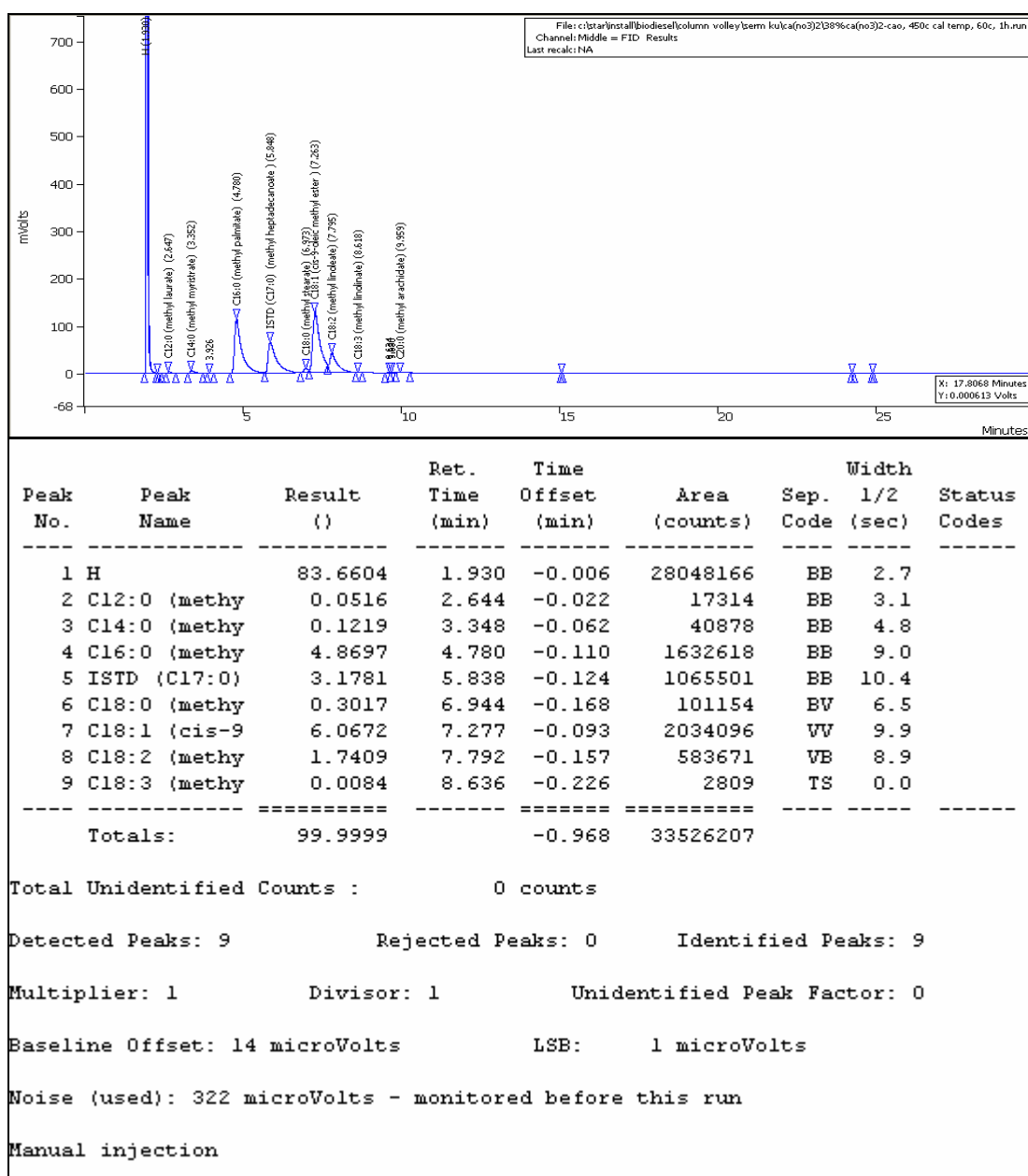
ภาพผนวกที่ ค12 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $38\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



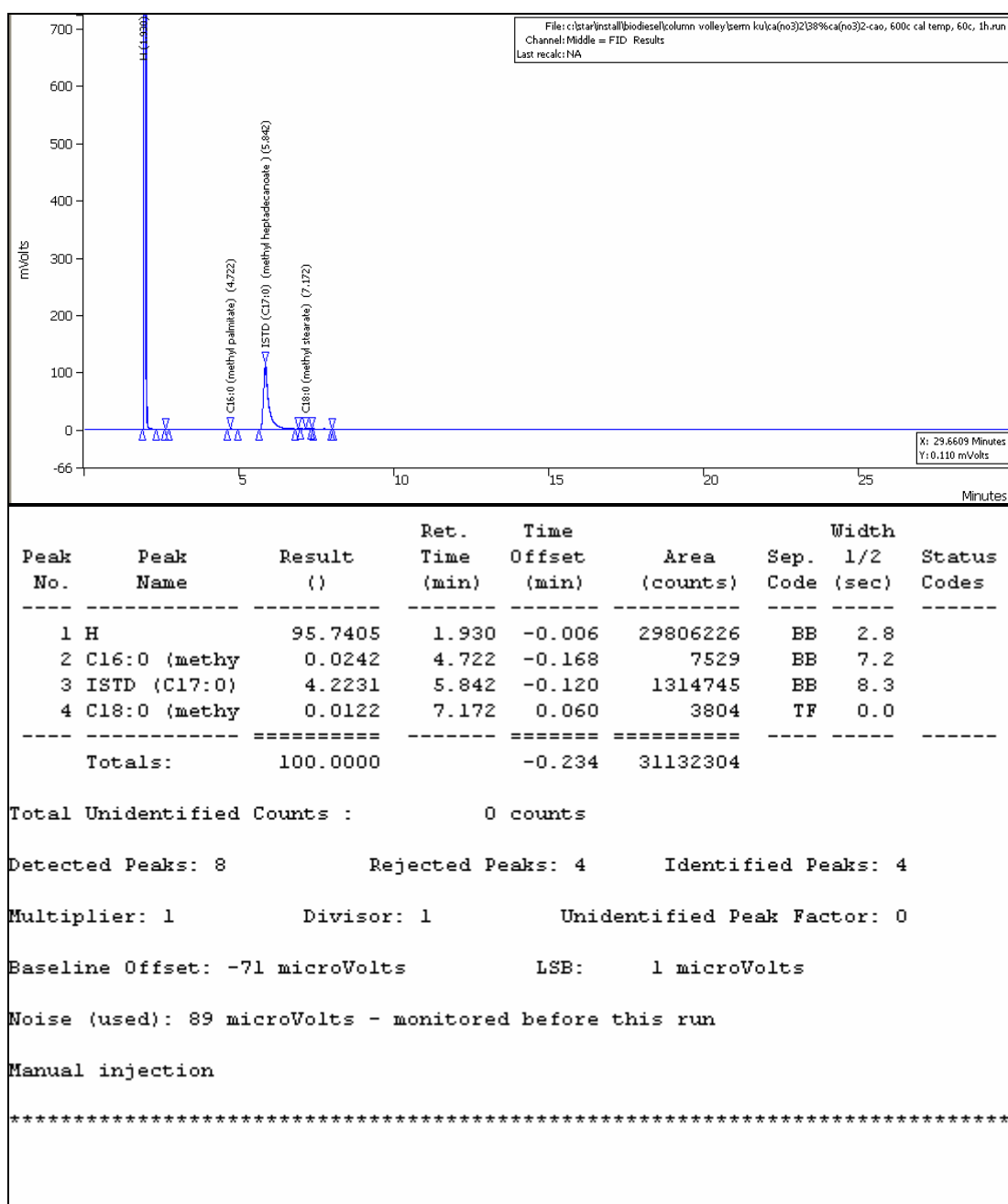
ภาพผนวกที่ ค13 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 38%Ca(NO₃)₂/CaO แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



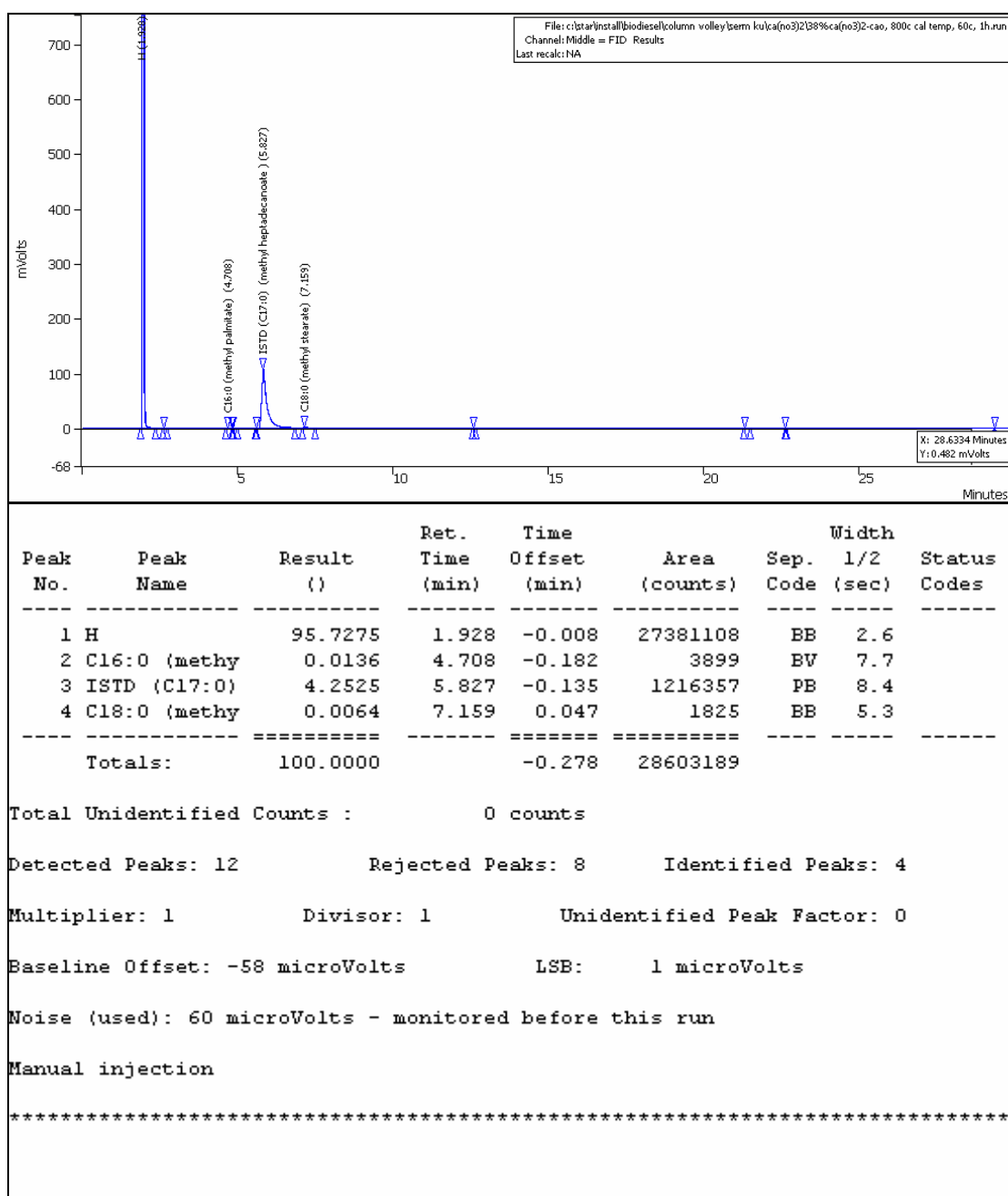
ภาพผนวกที่ ค14 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 38%Ca(NO₃)₂/CaO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



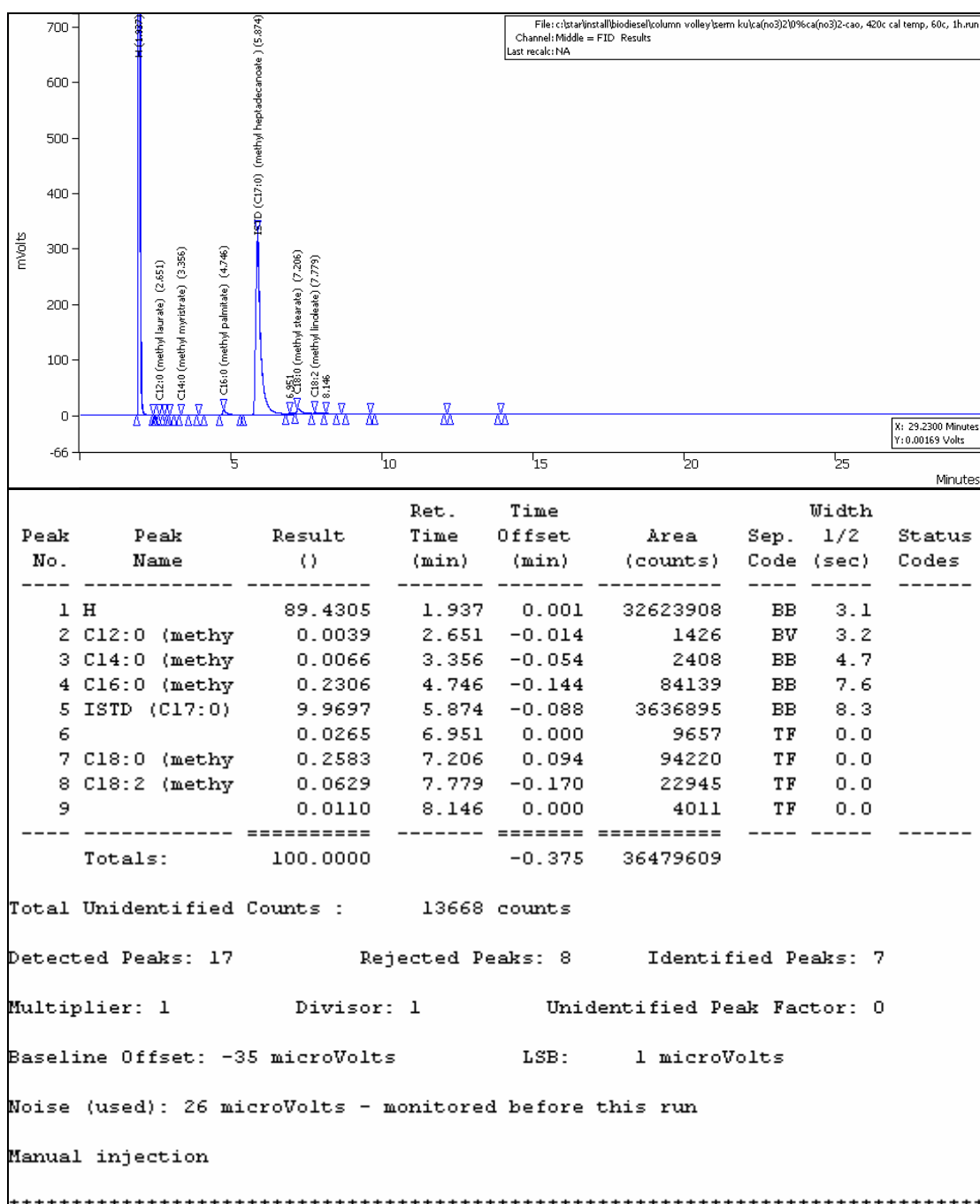
ภาพผนวกที่ ๑15 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 38%Ca(NO₃)₂/CaO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



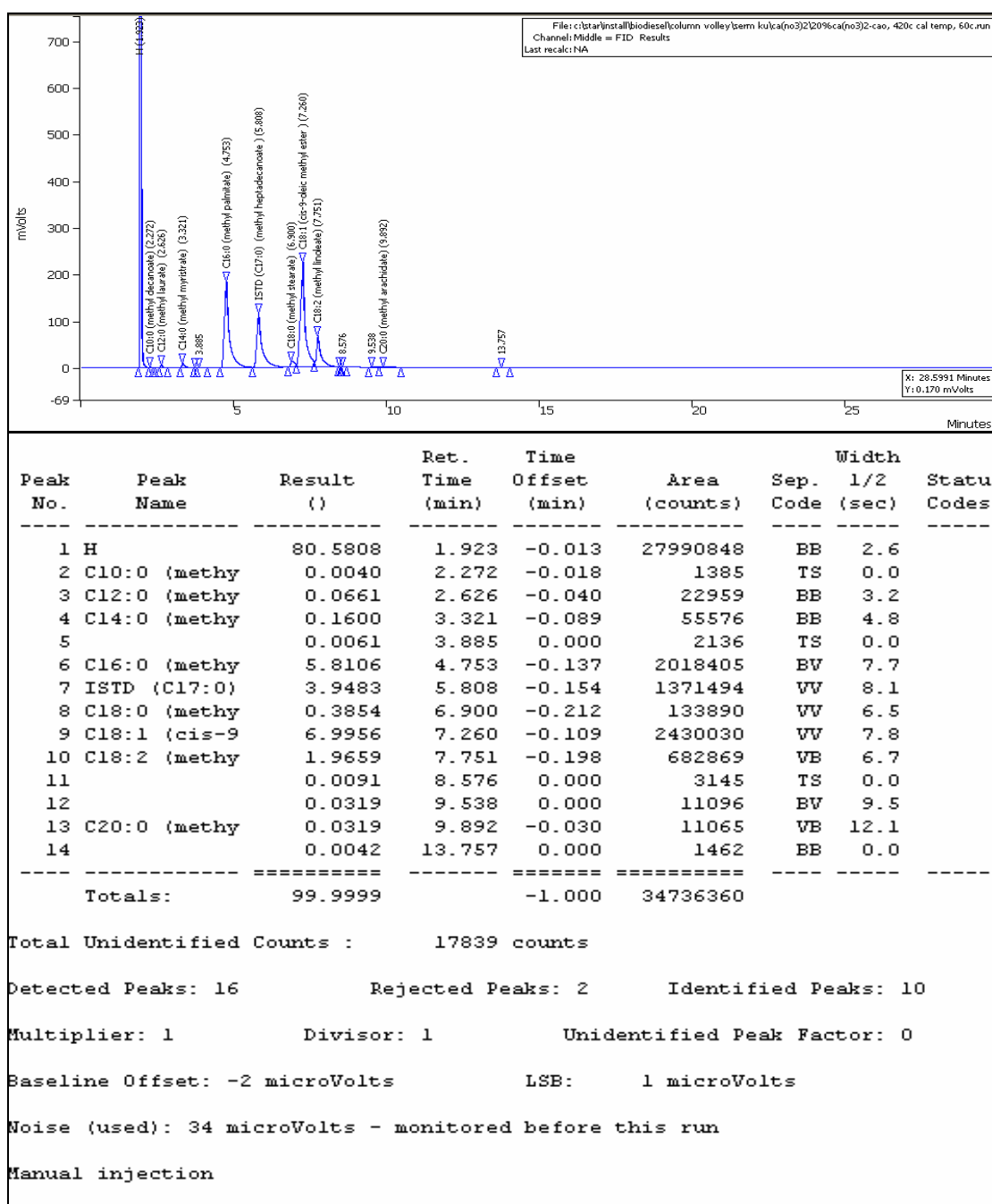
ภาพผนวกที่ ค16 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 38%Ca(NO₃)₂/CaO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



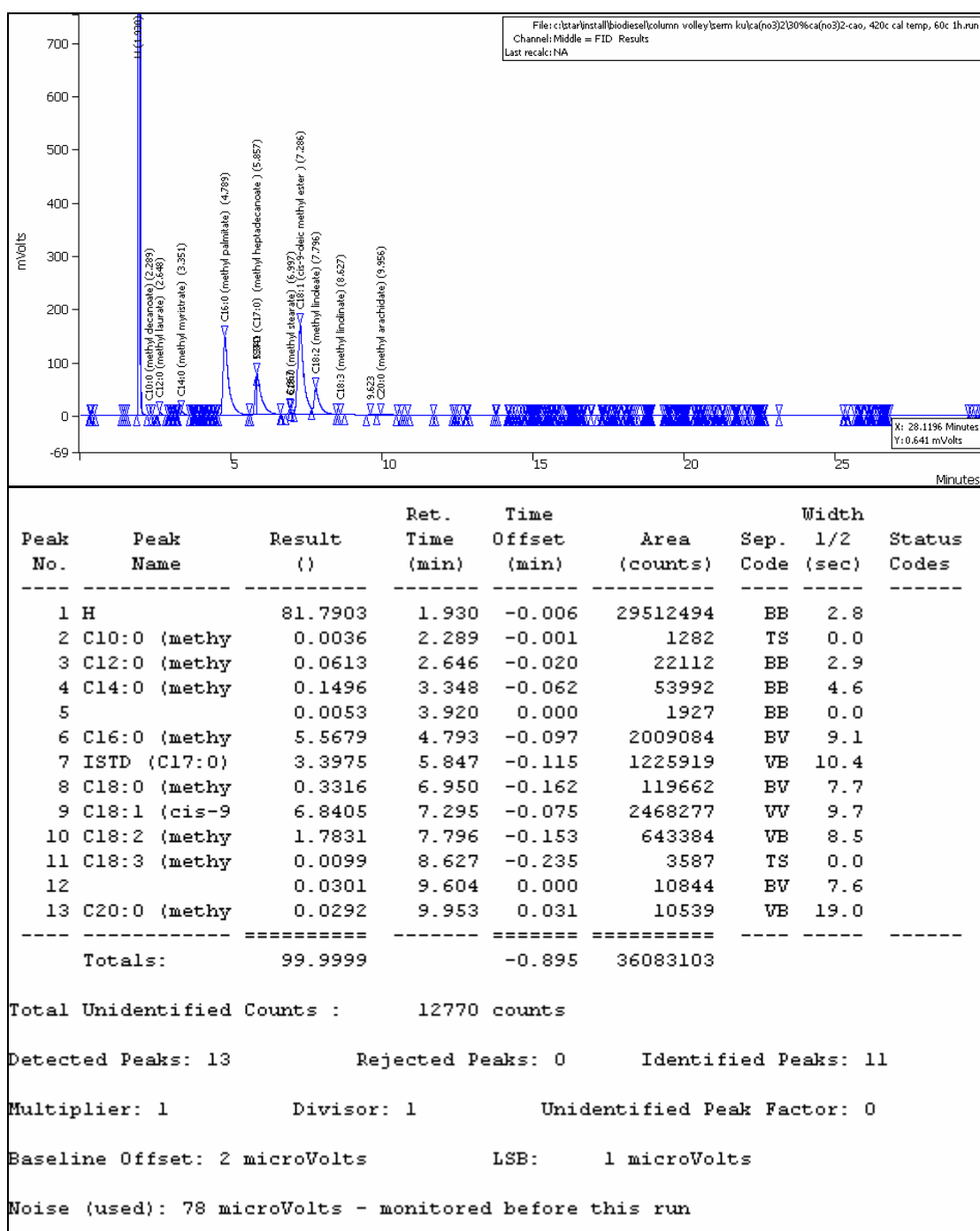
ภาพผนวกที่ ค17 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $38\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



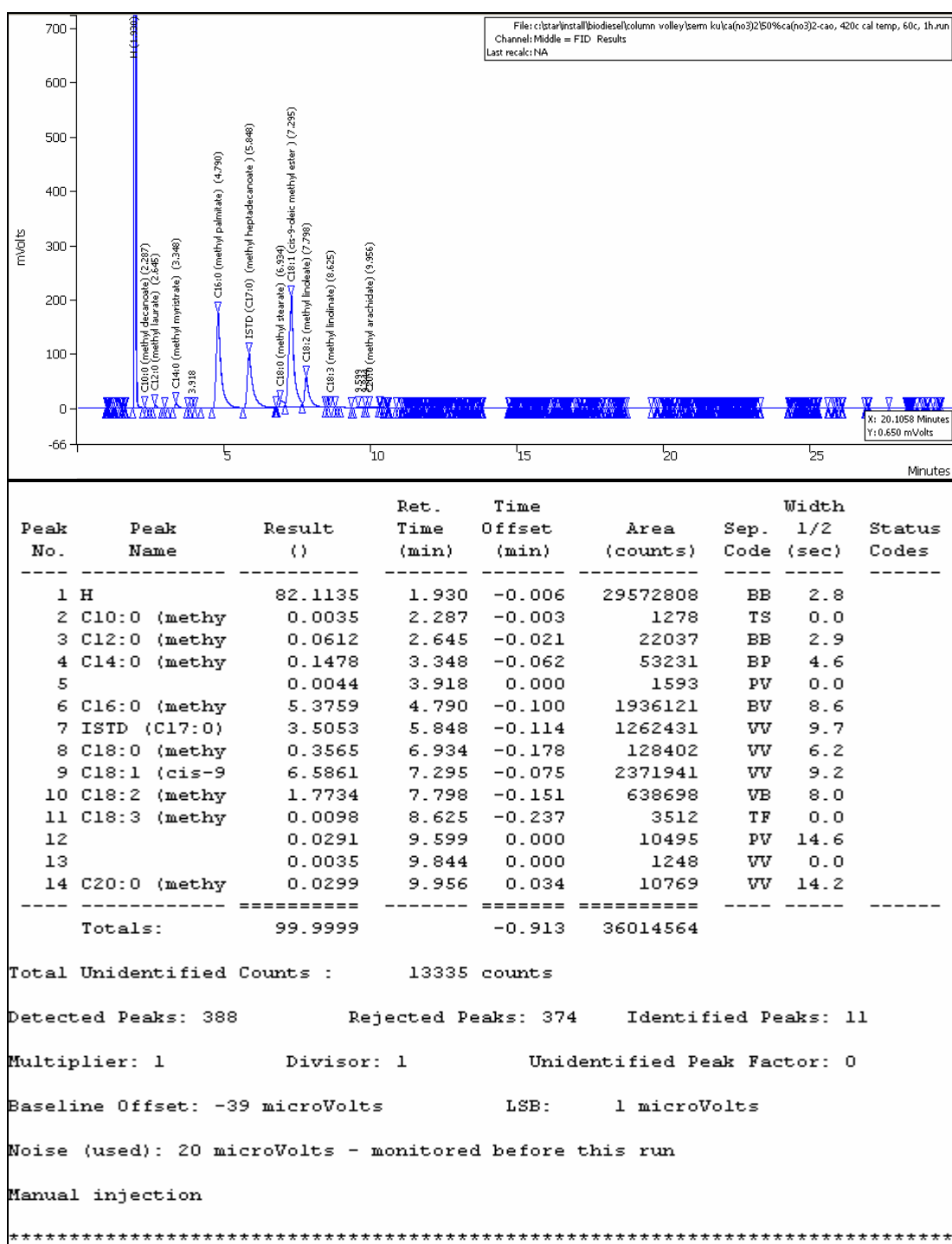
ภาพผนวกที่ ค18 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0%Ca(NO₃)₂/CaO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



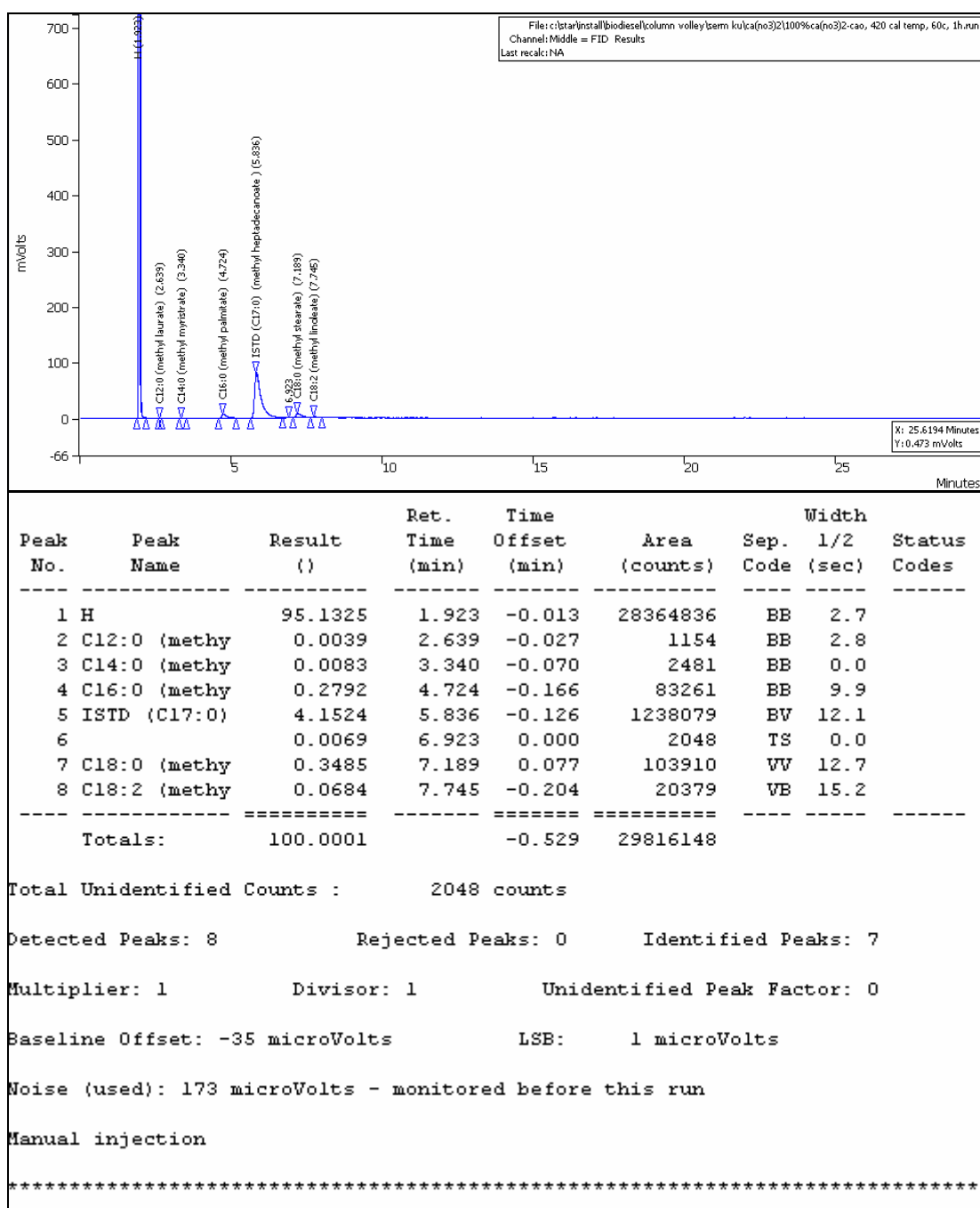
ภาพผนวกที่ ๑๑ โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Ca(NO₃)₂/CaO แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



ภาพผนวกที่ ค20 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ca(NO₃)₂/CaO แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



ภาพผนวกที่ ค21 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 50%Ca(NO₃)₂/CaO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินต่อเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



ภาพผนวกที่ ค22 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $100\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaO}$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส 3% โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มโอเลอินดอเมทานอลที่ 1:30 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

ภาคผนวก ง

อุณหภูมิและความดันของการทดลองการผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล

ตารางผนวกที่ 1 อุณหภูมิและความดันของการทดลองการผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะเหนือวิกฤต
ของเมทานอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้	ปริมาณตัวเร่ง		อุณหภูมิที่ใช้ทำ ปฏิกิริยา (°C)	ความดันเฉลี่ยระหว่างการทำ ปฏิกิริยา (MPa)
	ปฏิกิริยา (%โดยน้ำหนัก ของน้ำมันปาล์ม โอเลอิน)	ปฏิกิริยา (%โดยน้ำหนัก ของน้ำมันปาล์ม โอเลอิน)		
ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	-		350	12.2
ถ่านกัมมันต์	3		350	12.1
ถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ ฟังก์ชันซัลเฟอร์	3		350	12.2
ถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ ฟังก์ชันไนโตรเจน	3		350	12.2
ถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ ฟังก์ชันฟอสฟอรัส	3		350	12.1
KOH (สภาวะเหนือ วิกฤตของ เมทานอล)	1		350	12.8
KOH (สภาวะปกติ)	1		60	0.1

ตารางผนวกที่ 2 อุณหภูมิและความดันของการทดลองการผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะเหนือวิกฤต
ของเมทานอลที่เติมตัวทำละลาย

ชนิดตัวทำละลายที่ใช้	อัตราส่วนโดยโมล น้ำมันปาล์มโอเลอิน ต่อตัวทำละลาย	อุณหภูมิที่ใช้ทำ ปฏิกิริยา (°C)	ความดันเฉลี่ยระหว่าง การทำปฏิกิริยา (MPa)
ไม่ใช่ตัวทำละลาย (สภาวะเหนือวิกฤต ของเมทานอล)	-	350	12.2
ไม่ใช่ตัวทำละลาย (สภาวะปกติ)	-	250	7.1
เตตระไฮโดรฟูแรน (สภาวะปกติ)	1:2	250	7.3
บิวทานอล	1:2	350	12.8
อะซีโตน	1:2	350	12.6

ภาคผนวก จ

ปริมาณพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์

ตารางผนวกที่ จ1 ปริมาณพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์

พื้นที่ผิว BET (m ² /g)	ขนาดรูพรุน (nm)	ปริมาตรรูพรุน (cc/g)
1.05×10 ³	3.09	0.81

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล

นายบุญเสริม ประสมสานต์

วัน เดือน ปี ที่เกิด

วันที่ 10 มิถุนายน 2525

สถานที่เกิด

กรุงเทพฯ

ประวัติการศึกษา

ระดับอุดมศึกษา วศ.บ. (วิศวกรรมศาสตร์)

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพมหานคร

(พ.ศ. 2548)