



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO

Biodiesel Production from Crude Palm Oil using CaO/SrO/ZnO Catalyst

นามผู้วิจัย นายอิสระ ลิงส์ชัย

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์กานติส สุดสาคร, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์อภิญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

สิงสิงห์ มตาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO

Biodiesel Production from Crude Palm Oil using CaO/SrO/ZnO Catalyst

โดย

นายอิสระ สິงส์ตย์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2554

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

อิสระ สิงหาคม 2554: การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา
CaO/SrO/ZnO ปรินญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)
สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก:
ผู้ช่วยศาสตราจารย์กานติส สุดสาคร, Ph.D. 148 หน้า

ในการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยทั่วไปมักนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสสำหรับทำปฏิกิริยา แต่ผลที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตด้วยวิธีดังกล่าวก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมและกระบวนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์โดยเร่งปฏิกิริยาด้วยออกไซด์ของโลหะผสม Ca Sr และ Zn ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO เตรียมจากสารละลายผสมของเกลือไนเตรตของโลหะโดยวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาได้แก่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา สัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบ เวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา วิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว และความเสถียรของปฏิกิริยา ซึ่งผลปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO สามารถสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 99.8 เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบเป็น 18 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง เมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติผ่านเกณฑ์มาตรฐานกรมธุรกิจพลังงาน สำหรับการศึกษาวิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว พบว่าวิธีที่เหมาะสม คือ การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้แล้วไปล้างด้วยไซโคลเฮกเซน และอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และจากการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการใช้งานซ้ำ 4 ครั้ง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างมีนัยสำคัญในการใช้งานครั้งที่ 4 โดยให้เมทิลเอสเทอร์ในการใช้งานครั้งที่ 1-4 เป็น 100%, 99.5%, 94.4% และ 7.3% ตามลำดับ

ลายมือชื่อนิติ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Issara Singsat 2011: Biodiesel Production from Crude Palm Oil using CaO/SrO/ZnO Catalyst. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Assistant Professor Kandis Sudsakorn, Ph.D. 148 pages.

Biodiesel production via transesterification reaction generally utilizes homogeneous base catalysts. However, such process results in both environmental and separation problems. Transesterification of crude palm oil with methanol over mixed oxides of Ca, Sr and Zn has been investigated batchwise. The CaO/SrO/ZnO catalyst was prepared via a conventional coprecipitation of the corresponding mixed metal nitrate solution and calcined at 1,000 °C for 5 h. Influences of catalyst amount, methanol/oil molar ratio, reaction time and reaction temperature were studied including the effects of different reusing methods of the spent catalyst and catalyst stability. Under the suitable transesterification conditions at 65 °C, 18:1 methanol-to-oil molar ratio, 5 wt% of catalyst amount and 2 h of reaction time, the high methyl ester content of 99.8% could be achieved. Analysis on the properties of the synthesized biodiesel was found to comply well with the standard set by the Department of Energy Business. The catalyst recovered by filtration, washing with cyclohexane and drying at 110 °C overnight (12 h) was found to be the best reusing method. The stability test was carried out by repeatedly using the catalyst up to 4 cycles. It was found that the catalyst was significantly deactivated in the fourth run yielding the methyl ester contents in the runs # 1-4 as 100%, 99.5%, 94.4% and 7.3%, respectively.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ผู้จัดทำขอกราบขอบพระคุณ ผศ. ดร. กานดิศ สุกสาคร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่ได้ช่วยเหลือในการวางแผนการวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ตลอดจนการให้คำปรึกษาแนะนำ พร้อมทั้งแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ทั้งในส่วนของเนื้อหาที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์และในส่วนของ ตระรกะในการนำเสนอ ตลอดจนการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์จนกระทั่งเสร็จสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณ รศ. ดร. ไพศาล คงคาอุยฉาย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รศ.ดร.ศิริกัลยา สุวจิตตานนท์ ประธานการสอบและ ผศ.ดร.สิทธิพันธ์ ท่อแก้ว สำหรับคำปรึกษา และแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อธิตติพันธ์ สิงห์สัตย์, คุณแม่กิมห้อง สิงห์สัตย์ และขอขอบคุณ นิสิตปริญญาโทและปริญญาเอก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ทุกท่าน ที่ได้ให้คำแนะนำรวมถึงให้ความช่วยเหลือและสนับสนุนพร้อมทั้งเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จน สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณ ศูนย์ความเป็นเลิศทางวิชาการด้านปาล์มน้ำมัน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์และ โครงการเคยู-ไบโอดีเซล ที่ให้ความอนุเคราะห์น้ำมันปาล์มดิบในการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้

ขอขอบคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา และสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ผู้ให้ ทุนสนับสนุนงานวิจัยและทุนการศึกษาแก่ผู้วิจัยจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วง

ประโยชน์อันใดเนื่องจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ขอมอบแต่ตระกูลสิงห์สัตย์ ครูอาจารย์ ภาควิชา วิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์และผู้มีส่วนเกี่ยวข้องที่ไม่ได้เอ่ยนามทุกท่านที่ได้ให้ คำแนะนำและความช่วยเหลือตลอดมา

อิสระ สิงห์สัตย์

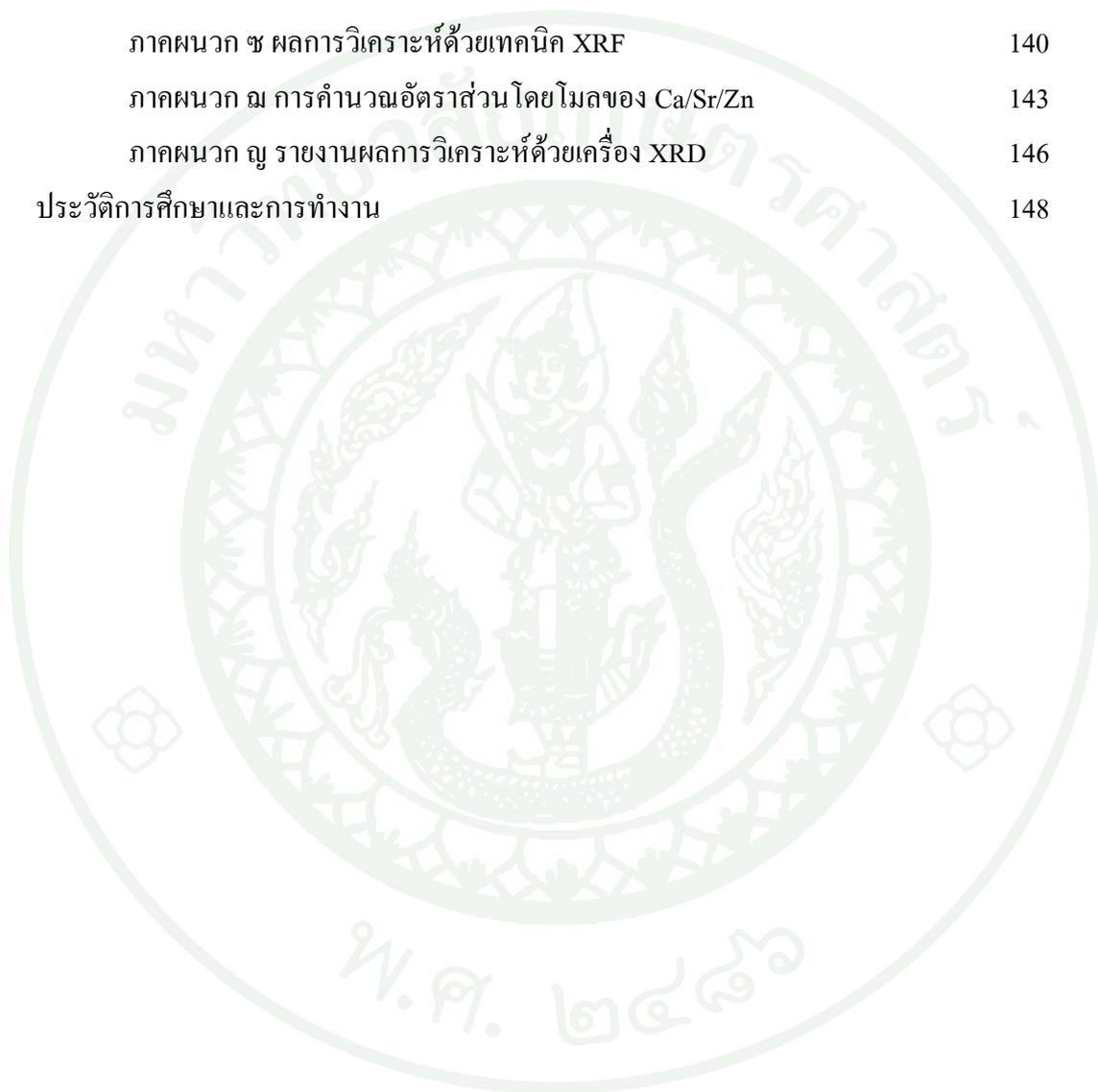
พฤษภาคม 2554

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(3)
สารบัญภาพ	(4)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(7)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	5
การตรวจเอกสาร	7
อุปกรณ์และวิธีการ	34
อุปกรณ์	34
วิธีการ	35
ผลและวิจารณ์	47
สรุปและข้อเสนอแนะ	91
สรุป	91
ข้อเสนอแนะ	93
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	94
ภาคผนวก	100
ภาคผนวก ก ตัวอย่างการคำนวณปริมาณการใช้สารตั้งต้น	101
ภาคผนวก ข โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วย GC	104
ภาคผนวก ค การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์	127
ภาคผนวก ง การลดขางเหนียวในน้ำมันปาล์มดิบ	130
ภาคผนวก จ การกำจัดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	133
ภาคผนวก ฉ การคำนวณหาปริมาณความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา	136
ภาคผนวก ช รายงานผลการวิเคราะห์เทคนิค DTA/TGA	138

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก ซ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF	140
ภาคผนวก ฉ การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ Ca/Sr/Zn	143
ภาคผนวก ญ รายงานผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD	146
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	148



สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	รายละเอียดข้อกำหนดทางคุณภาพของไบโอดีเซลตามมาตรฐานของกรม ธุรกิจพลังงาน พ.ศ. 2552	10
2	ค่าคงที่สมดุลของการละลาย (K_{sp}) และค่าความสามารถในการละลาย	22
3	อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์หาความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา	41
4	ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO	52
5	ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุน	57
6	ความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา	59
7	รายงานความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของ Sr	62
8	รายงานความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO	63
9	รายงานความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO	64
10	รายงานการใช้ซ้ำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว	75
11	ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่าน การใช้งานเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานซ้ำแล้ว	78
12	เปรียบเทียบความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ก่อนใช้งาน กับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานแล้ว	78
13	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม 2 ชนิด และ โลหะออกไซด์เดี่ยว	80
14	การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน	82
15	การเปรียบเทียบงานวิจัยเกี่ยวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบ ของ Ca, Sr และ Zn	84
16	การเปรียบเทียบงานวิจัยเกี่ยวกับการใช้ SrO ในการผลิตไบโอดีเซล	86
17	ผลการทดสอบคุณสมบัติบางประการของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้	87

สารบัญภาพ

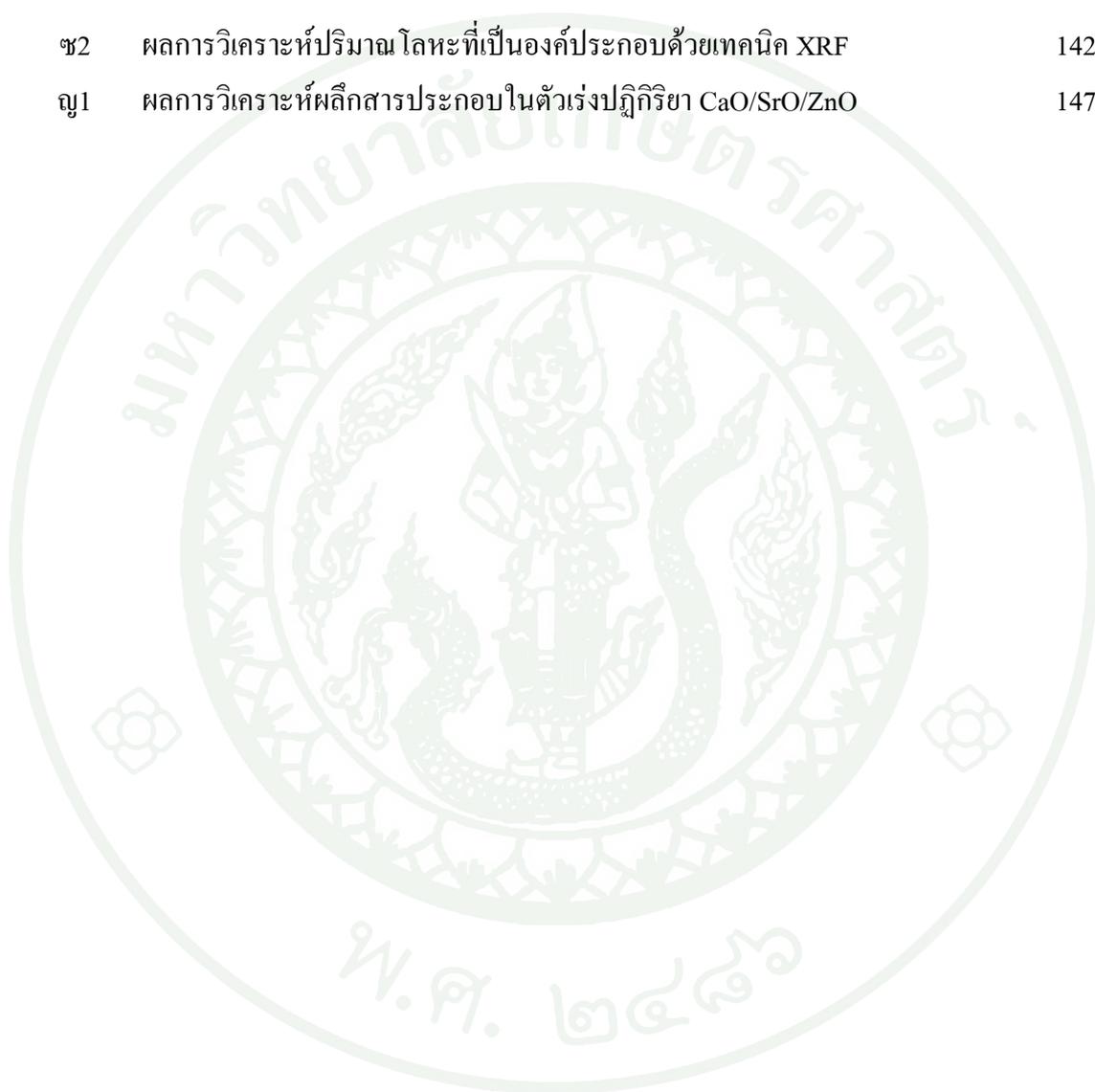
ภาพที่		หน้า
1	ไฮโดรมิเตอร์ เครื่องมือทดสอบความหนาแน่น	43
2	วิสโคมิเตอร์ เครื่องมือทดสอบความหนืด	44
3	เครื่องมือทดสอบจุดหมอก	45
4	Pensky-Martens closed flash tester เครื่องมือทดสอบจุดวาบไฟ	45
5	การวิเคราะห์ผลึกสารประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD	48
6	การสลายตัวเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค DTA/TGA	50
7	ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ด้วยเครื่อง SEM	54
8	ภาพถ่ายแสดงการกระจายตัวของธาตุเปรียบเทียบกับภาพ SEM	55
9	การวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง EDX	56
10	อิทธิพลของปริมาณ CaO/SrO/ZnO	66
11	อิทธิพลของสัดส่วนโดย โมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบ	68
12	อิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยา	69
13	อิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	71
14	การศึกษาวิธีการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO	73
15	การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO	76
16	การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดอื่น	81
ภาพผนวกที่		
ข1	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	105
ข2	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	106
ข3	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	107
ข4	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	108

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่		หน้า
ข5	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	109
ข6	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	110
ข7	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	111
ข8	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	112
ข9	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	113
ข10	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	114
ข11	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	115
ข12	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	116
ข13	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	117
ข14	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	118
ข15	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	119
ข16	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	120
ข17	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	121
ข18	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	122
ข19	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	123
ข20	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	124
ข21	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	125
ข22	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลอง	126
ข1	รายงานผลการวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเทคนิค DTA/TGA	139
ข1	ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่เป็นองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF	141

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่		หน้า
ช2	ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่เป็นองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF	142
ญ1	ผลการวิเคราะห์ผลึกสารประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO	147



คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

Al	= aluminium
ASTM	= The American Society for Testing and Materials
B5	= 5 wt% of biodiesel blended with conventional diesel
B20	= 20 wt% of biodiesel blended with conventional diesel
B100	= 100% biodiesel
Ba(OH) ₂	= barium hydroxide
BET	= Brunauer-Emmett-Teller
°C	= degree celsius
cSt.	= centistokes
Ca(OH) ₂	= calcium hydroxide
D	= density
DTA	= differential thermal analysis
FAME	= fatty acid methyl ester
GC	= gas chromatography
g/l	= gram per liter
g/ml	= gram per milliliter
h	= hour
H ₂ O	= water
H ₂ SO ₄	= sulfuric acid
HCl	= hydrochloric acid
KOH	= potassium hydroxide
NH ₄ CO ₃ /CaO	= ammonium carbonate loaded on calcium oxide
MeOH	= methanol
Mo	= molibdinum
Mg	= magnesium

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

H_3PO_4	= phosphoric acid
SO_4^{2-}/SnO	= sulfate loaded on tin oxide
SO_4^{2-}/ZrO	= sulfate loaded on zirconium oxide
Li/CaO	= lithium loaded on calcium oxide
Li/ZnO	= lithium loaded on zinc oxide
$Sr(NO_3)/ZnO$	= strontium nitrate loaded on zinc oxide
$Ba(NO_3)/ZnO$	= barium nitrate loaded on zinc oxide
CaO/ZnO	= calcium oxide-zinc oxide
CaO/MgO	= calcium oxide-magnesium oxide
SrO/CaO	= strontium oxide-calcium oxide
SrO/ZnO	= strontium oxide-zinc oxide
SrO	= strontium oxide
ZnO	= zinc oxide
CaO/SrO/ZnO	= calcium oxide-strontium oxide-zinc oxide
CaO	= calcium oxide
$CaCO_3$	= calcium carbonate
$SrCO_3$	= strontium carbonate
$ZnCO_3$	= zinc carbonate
N_2	= nitrogen gas
H_-	= basic strength
NaOH	= sodium hydroxide
rpm	= rounds per minute
SO_2	= sulfur dioxide

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

SO ₃	= sulfur trioxide
s	= second
TAN	= total acid number
THF	= tetrahydrofuran
wt %	= percentage by weight
Xe	= xenon
SEM-EDX	= Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis
EN	= Electronegativity
DTA/TGA	= differential thermal analysis-thermogravimetric analysis
XRD	= X-Ray Diffraction
XRF	= X-Ray Fluorescence Spectrometer

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO

Biodiesel Production from Crude Palm Oil using CaO/SrO/ZnO Catalyst

คำนำ

ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกทดแทนน้ำมันดีเซล ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) ของน้ำมันพืชกับเมทานอลโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง (Solid catalyst) หรือตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) มีข้อได้เปรียบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous catalyst) หลายประการเช่น ช่วยแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายด้วยการกรองจึงไม่ต้องอาศัยน้ำล้างตัวเร่งปฏิกิริยาออกเหมือนกับกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส NaOH หรือ KOH โดยทั่วไป ซึ่งทำให้เกิดน้ำเสียในปริมาณมากเนื่องจากมีไอออนที่เป็นโลหะอัลคาไลน์ละลายออกมา ไอออนดังกล่าวสามารถทำปฏิกิริยาซาปอนิฟิเคชัน (Saponification) กับไบโอดีเซล ทำให้เกิดเป็นสบู่ส่งผลให้ผลผลิตไบโอดีเซลที่ได้ลดลง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในการผลิตไบโอดีเซลสามารถช่วยแก้ปัญหาดังกล่าวได้ ทำให้มีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ และลดปัญหาสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังสามารถออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความว่องไวสูง มีค่าการเลือกเกิดที่ดี และมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน (Gryglewicz, 1999)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีหลายชนิดได้แก่ สารประกอบโลหะ (Metal compound) เช่น CaO (Liu *et al.*, 2008a) และ MgO (Yan *et al.*, 2008) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด (Acid catalyst) เช่น $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ และ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (โยชิน, 2550) และโลหะบนตัวรองรับ (Supported metal) เช่น Li/CaO (Watkins *et al.*, 2004) และ Li/ZnO (Xie *et al.*, 2007)

โลหะอัลคาไลน์เอิร์ธออกไซด์ที่เคยมีรายงานสำหรับการผลิตไบโอดีเซลมีหลายชนิดเช่น CaO และ MgO ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO นิยมนำไปใช้สำหรับผลิตไบโอดีเซล (Liu *et al.*, 2008a)

นอกจากนี้ยังมีรายงานว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MgO มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาต่ำ ทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์น้อยกว่า 5 (Yan *et al.*, 2008)

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอัลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์ที่ใช้สำหรับผลิตไบโอดีเซลมีความว่องไวไม่สูงมากนัก จึงมีการปรับปรุงความว่องไวให้สูงขึ้น โดยพยายามเติมโลหะหมู่ 1 เพื่อให้มีความเป็นเบสเพิ่มขึ้น จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าในการใช้งานครั้งแรกตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวดี แต่มีการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วเป็นผลมาจากการสูญเสียส่วนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา Li/CaO (Watkins *et al.*, 2004) ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 100 และ Li/ZnO (Xie *et al.*, 2007) ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 96 นอกจากนี้ยังมีรายงานว่า Na/NaOH/Al₂O₃ ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 94 แต่มีปริมาณโลหะ Na หลุดหายไปภายหลังการเร่งปฏิกิริยาเป็นไปได้ว่าโลหะออกไซด์หมู่ 1 จะละลายในเมทานอลและหลุดออกจากตัวรองรับ ทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันผ่านกลไกแบบเอกพันธ์ร่วมด้วย (Kim *et al.*, 2004) มีนักวิจัยที่พยายามปรับปรุง CaO โดยเติม (NH₄)₂CO₃ เพื่อให้มีความเป็นเบสสูงขึ้น แต่ก็พบว่าองค์ประกอบที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนยังละลายในเมทานอลทำให้ไม่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ (Huaping *et al.*, 2006) เมื่อพิจารณาความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ของกลุ่มโลหะอัลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์ พบว่าความแรงเบสมีค่าลดลงตามลำดับดังนี้ BaO > SrO > CaO > MgO ซึ่งส่งผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ตัวอย่างเช่น MgO มีความแรงเบสต่ำ ทำให้มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่ำด้วย สำหรับ BaO แม้ว่าจะมีความแรงเบสสูงที่สุดและมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสูงสุด แต่มีความเป็นพิษและละลายในเมทานอล จึงไม่เหมาะสำหรับนำมาใช้ในกระบวนการผลิต (Yan *et al.*, 2008) ทั้งนี้ความแรงเบสของโลหะออกไซด์สามารถพิจารณาได้จากค่า Electronegativity (EN) โดยที่ค่า EN ต่ำจะมีความแรงเบสสูง ตัวอย่างเช่นงานวิจัยของ Liu *et al.* (2007) พบว่า SrO มีค่าความแรงของความเป็นเบส (H_-) สูงกว่า 26.5 จากการทดลองพบว่าสามารถสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ได้สูงสุด 95 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

Yang and Xie (2007) รายงานว่าการนำ Sr(NO₃)₂ มาปรับปรุง ZnO สามารถทำให้มีความแรงเบสเพิ่มขึ้นและสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ได้สูงถึงร้อยละ 94.7 ขณะที่งานวิจัยของ Xie and Yang (2007) ปรับปรุง ZnO ด้วย Ba และพบว่าการเคลือบ Ba/ZnO ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ความเป็นเบส (H_-) ในช่วง $15.0 < H_- < 18.4$ โดยความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว สามารถ

นำไปใช้ซ้ำได้หลายครั้ง แต่อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว มีการเสื่อมสภาพ ทำให้ต้องฟื้นฟู (Regenerate) ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติม $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ และภายหลังการฟื้นฟูสามารถสังเคราะห์ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 93.7 และจากงานวิจัยของ Yoosuk et al. (2010) ที่ปรับปรุง MgO ด้วย Sr ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ $600\text{ }^\circ\text{C}$ จะทำให้ Sr/MgO มีความแรงเบสสูงเกิดขึ้นใหม่ เนื่องจากการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (Solid phase reaction) ซึ่งทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโอเลอีนกับเมทานอล และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับไปใช้ซ้ำได้หลายครั้ง

มีรายงานว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม (Mixed metal oxides) สามารถปรับปรุงคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นได้เช่น ทำให้มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น และความคงทนในการใช้งาน และเมื่อนำไปใช้ในการผลิตไบโอดีเซล พบว่ามีความคงทนสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมดังกล่าวสามารถเตรียมขึ้นได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ตัวอย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม CaO/ZnO เตรียมจากเกลือในเตรทของโลหะทั้งสองเมื่อนำไปผลิตไบโอดีเซล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้ซ้ำได้ 3 ครั้งโดยที่ยังได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ (Ngamcharussrivichai et al., 2008) สอดคล้องกับ Taufiq-Yap et al. (2011) ที่ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/ZnO และ CaO/MgO สำหรับเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูง ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์มากกว่าร้อยละ 80 และสามารถใช้ซ้ำได้ 6 ครั้ง นอกจากนี้ยังมีรายงานวิจัยของ Albuquerque et al. (2008) พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ Ca ใน Ca/Mg ทำให้ความเป็นเบสเพิ่มขึ้น และที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ca/Mg เท่ากับ 3:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงเบสสูงสุด จากการทดลองทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันพบว่า CaO/MgO มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า CaO และจากการศึกษาการชะออกของโลหะในโลหะออกไซด์ผสม (Lixiviation) ไม่พบโลหะที่หลุดออกมาในระหว่างการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สูญเสียองค์ประกอบที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา

เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม (Mixed metal oxides) สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นการเตรียมโลหะออกไซด์ผสม 3 องค์ประกอบ คาดว่าสามารถช่วยปรับปรุงความเป็นเบสและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงเป็นจุดสนใจของงานวิจัยนี้ ในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรสูง โดยเตรียมโลหะออกไซด์ผสมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-

precipitation) ของเกลือไนเตรตของโลหะ Ca, Sr และ Zn และนำมาผ่านการแคลไซน์ (Calcination) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO งานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับการผลิตไบโอดีเซล ตลอดจนวิเคราะห์สมบัติของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้



วัตถุประสงค์

1. เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่นำมาสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบให้มีความคงทนสามารถใช้งานได้หลายครั้ง
2. เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบ
3. เพื่อศึกษาการใช้ซ้ำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานแล้ว
4. เพื่อให้ได้น้ำมันไบโอดีเซลที่มีคุณสมบัติผ่านเกณฑ์มาตรฐานกรมธุรกิจพลังงาน

ขอบเขตงานวิจัย

1. ใช้ น้ำมันปาล์มดิบและเมทานอลเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แบบกะ
2. คัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO และสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
3. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ด้วยเทคนิค Hammett indicator method, DTA/TGA, SEM/EDX, XRD และ XRF ความสัมพันธ์ของสมบัติเหล่านี้กับวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ศึกษาเรื่องการใช้ซ้ำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานแล้ว
5. วิเคราะห์สมบัติของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ ตัวอย่างเช่น ค่าความหนืด, ความหนาแน่น, จุดหมอก, จุดวาบไฟ และค่าความเป็นกรด

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่มีความคงทนและสามารถใช้ซ้ำได้หลายครั้ง
2. ได้สถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบ
3. ได้ข้อมูลเกี่ยวกับการใช้ซ้ำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานแล้ว
4. ได้น้ำมันไบโอดีเซลสำหรับเป็นพลังงานทางเลือกทดแทนน้ำมันดีเซลที่มีสมบัติตรงตามมาตรฐานกรมธุรกิจพลังงาน

การตรวจเอกสาร

ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล คือ เชื้อเพลิงที่มีส่วนประกอบเป็นแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่เป็นโมเลกุลแบบโซ่ยาวได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ การเรียกชื่อสารเอสเทอร์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเช่น เมื่อใช้เมทานอล (Methanol) จะเรียกสารที่ได้ว่าเมทิลเอสเทอร์ (Methyl esters) และเมื่อใช้เอทานอล (Ethanol) จะเรียกสารที่ได้ว่าเอทิลเอสเทอร์ (Ethyl esters) ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์จัดเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม สามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ และไอเสียมีมลพิษต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้้ำมันดีเซลในเครื่องยนต์ดีเซล

1. ประเภทของไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลสามารถแบ่งเป็น 3 ประเภท (สถาบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2549) ได้ดังนี้

1.1 ไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันของพืชหรือไขมันจากสัตว์โดยตรง เป็นไบโอดีเซลที่ได้มาจากน้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันสบู่ดำ หรือน้ำมันจากไขสัตว์ น้ำมันพืช ไบโอดีเซลชนิดนี้มีความหนืดสูงทำให้เกิดเป็นไข ส่งผลทำให้หัวฉีดทำการฉีดน้ำมันให้เป็นฝอยได้ยากและเกิดการสันดาปไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้น้ำมันพืชยังมีคุณสมบัติที่ระเหยตัวกลายเป็นไอน้ำได้น้อยมาก ยิ่งทำให้การจุดระเบิดเกิดขึ้นได้ยาก ส่งผลให้เครื่องยนต์ติดยากและหลงเหลือคราบเขม่าเกาะที่หัวฉีด ผนังลูกสูบ แหวนและวาล์ว ซึ่งถือเป็นข้อด้อยเมื่อใช้น้ำมันพืชโดยตรงในเครื่องยนต์ดีเซล

1.2 ไบโอดีเซลแบบลูกผสม เป็นไบโอดีเซลที่ได้จากการผสมน้ำมันพืช หรือน้ำมันสัตว์กับน้ำมันก๊าด หรือน้ำมันดีเซลเพื่อลดความหนืดของน้ำมันพืชลงทำให้ได้น้ำมันไบโอดีเซลที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลให้มากที่สุด เช่น ไบโอดีเซลที่ผสมกับน้ำมันมะพร้าว เรียกว่า โค

โคดีเซล (Cocodiesel) น้ำมันที่ได้จากวิธีการนี้เหมาะกับกรณีจำเป็นต้องใช้น้ำมันอย่างเร่งด่วน และใช้กับเครื่องยนต์ที่ใช้งานหนัก ตลอดจนใช้งานที่อุณหภูมิอากาศเขตร้อน

1.3 ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ เป็นไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการแปรสภาพด้วยกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) ระหว่างไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ของน้ำมันพืช ไขมันสัตว์ หรือน้ำมันพืชที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว กับ แอลกอฮอล์ เช่นเมทานอล หรือ เอทานอล โดยมีกรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันจากไตรกลีเซอไรด์ให้เป็น โมโนอัลคิลเอสเทอร์ (Mono alkyl ester) และกลีเซอริน (Glycerin) ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์มีค่าซีเทนสูงกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้การจุดระเบิดทำได้ดี การเผาไหม้เกิดสมบูรณ์ ทำให้ไม่มีควันดำและซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แต่มีข้อด้อยในเรื่องเครื่องยนต์ให้กำลังต่ำกว่าน้ำมันดีเซล และมีการสร้างก๊าซไนโตรเจนออกไซด์เพิ่มขึ้น (สถาบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2549)

2. ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซล

กรมธุรกิจพลังงาน ทำหน้าที่รับผิดชอบในการกำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงให้เหมาะสมกับความต้องการใช้งานของเครื่องจักรและเครื่องยนต์ภายในประเทศ โดยได้กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลเป็น 2 ประเภท ดังนี้ (กรมธุรกิจพลังงาน, 2553)

2.1 ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (B100) สำหรับใช้ผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว มีการกำหนดรายละเอียดข้อกำหนดคุณภาพรวม 24 รายการ ตัวอย่างเช่น ปริมาณสารเมทิลเอสเทอร์ปริมาณกลีเซอไรด์ กลีเซอรินอิสระ และกลีเซอรินทั้งหมด และค่าเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ฯลฯ และได้กำหนดวิธีการทดสอบคุณสมบัติต่างๆ เหล่านี้ตามมาตรฐานปัจจุบันผู้ผลิตรถยนต์ดีเซลได้ให้การยอมรับการใช้น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว B5 สามารถใช้กับเทคโนโลยีรถยนต์ดีเซลในปัจจุบันได้ โดยไม่มีผลกระทบต่อเครื่องยนต์

2.2 ไบโอดีเซลสำหรับเครื่องยนต์การเกษตร (ไบโอดีเซลชุมชน) สำหรับใช้งานกับเครื่องยนต์ดีเซลสูบเดียว 4 จังหวะ ที่ใช้งานในภาคการเกษตร มีการกำหนดรายละเอียดข้อกำหนดคุณภาพ รวม 13 รายการ ตัวอย่างเช่น ปริมาณกลีเซอไรด์ กลีเซอรินอิสระและกลีเซอรินทั้งหมด และต้องเติมสีม่วง ทั้งนี้ในการนำไบโอดีเซลชุมชน มาจำหน่ายในเชิงพาณิชย์ ต้องควบคุมคุณภาพ

ของผลิตภัณฑ์ดังกล่าวให้เป็นไปตามมาตรฐานที่กรมธุรกิจพลังงานกำหนด แต่อย่างไรก็ตาม การ
ใช้ไบโอดีเซลผสมชนกับรถยนต์ดีเซลโดยตรง เพราะอาจจะเป็นสาเหตุที่ทำให้เครื่องยนต์เสียหายได้

3. มาตรฐานของไบโอดีเซล

กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงานได้กำหนดมาตรฐานของน้ำมันไบโอดีเซล
ตามมาตรฐาน ASTM PS121 ซึ่งแสดงอยู่ในตารางที่ 1 สำหรับการผลิตเมทิลเอสเทอร์ ในเชิง
พาณิชย์นั้นจะต้องมีการทดสอบคุณสมบัติบางประการของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้ โดยนำไป
เปรียบเทียบกับเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนดไว้ คุณสมบัติพื้นฐานที่สำคัญของไบโอดีเซล ได้แก่

3.1 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ เป็นคุณสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของไบโอดีเซล เป็นค่าที่แสดง
ความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซล ซึ่งมาตรฐานกำหนดให้มีความมากกว่าร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก กรณีที่
ปริมาณเอสเทอร์น้อยกว่าที่กำหนด แสดงว่าน้ำมันไบโอดีเซลมีองค์ประกอบของโมโนกลีเซอไรด์
ไดกลีเซอไรด์ หรือไตรกลีเซอไรด์ ในปริมาณที่สูงกว่ากำหนด จะส่งผลให้ความหนืดของไบโอดี
เซลมีค่าสูง ทำให้เกิดปัญหาการอุดตันในหัวฉีด

3.2 ความหนืด (Viscosity) เป็นค่าที่แสดงความหนืดเชิงจลศาสตร์ของน้ำมันดีเซล มีผลต่อ
รูปร่างของละอองน้ำมันที่ฉีดออกมาจากหัวฉีด กรณีที่น้ำมันมีค่าความหนืดเชิงจลศาสตร์สูง หรือ
ต่ำเกินไป จะมีผลทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์เนื่องจากน้ำมันรวมตัวกับอากาศได้ไม่ดี
ประสิทธิภาพด้านกำลังของเครื่องยนต์ก็จะลดลง

3.3 ความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity) เป็นค่าที่แสดงความหนาแน่นของเชื้อเพลิงต่อน้ำ
ค่าความถ่วงจำเพาะของไบโอดีเซลควรมีค่าใกล้เคียงกับมาตรฐานของน้ำมันดีเซล เพื่อให้เกิด
การผสมเข้ากันได้เป็นอย่างดี แต่ในกรณีที่ค่าความถ่วงจำเพาะมีความแตกต่างกันมากระหว่างสาร 2
ชนิดที่ผสมกัน จะทำให้เกิดการนอนกันหรือผสมกันได้ไม่ดี ทำให้คุณสมบัติต่างๆ ของน้ำมันที่ผสม
แตกต่างจากมาตรฐาน และไม่มีควมคงตัว

ตารางที่ 1 รายละเอียดข้อกำหนดทางคุณภาพของไบโอดีเซลตามมาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงาน
พ.ศ. 2552

Parameters	Standard value		Method
	Min	Max	
Methyl ester (%wt)	Min	96.5	EN 14103
Density at 15 °C (kg/m ³)		860-900	ASTM D 1298
Viscosity at 40 °C (cSt)		3.5-5.0	ASTM D 445
Flash point (°C)	Min	120	ASTM D 93
Sulphur (%wt)	Max	0.0010	ASTM D 2622
Carbon residue, on 10% distillation residue (%wt)	Max	0.30	ASTM D 4530
Cetane number (-)	Min	51	ASTM D 613
Sulfated Ash (%wt)	Max	0.02	ASTM D 874
Water (%wt)	Max	0.050	EN ISO 12937
Total contaminate (%wt)	Max	0.024	EN 12662
Copper strip corrosion (-)	Max	No.1	ASTM D 130
Oxidation stability at 110 °C (h)	Min	10	EN 14112
Acid value (mgKOH/g)	Max	0.50	ASTM D 664
Iodine value (g Iodine/100g)	Max	120	EN 14111
Linoleic acid methyl ester (%wt)	Max	12.0	EN 14103
Methanol (%wt)	Max	0.20	EN 14110
Monoglyceride (%wt)	Max	0.80	EN 14105
Diglyceride (%wt)	Max	0.20	EN 14105
Triglyceride (%wt)	Max	0.20	EN 14105
Free glycerin (%wt)	Max	0.02	EN 14105
Total glycerin (%wt)	Max	0.25	EN 14105
Group I metals (Na+K), (mg/kg)	Max	5.0	EN 14108 & EN14109
Group II metals (Ca+Mg), (mg/kg)	Max	5.0	prEN 14538
Phosphorus (%wt)	Max	0.0010	ASTM D 4951
Additive	As approved by Director General.		

ที่มา: กรมธุรกิจพลังงาน (2552)

3.4 จุดวาบไฟ (Flash point) เป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่ไอของน้ำมันดีเซลไฟและลูกไหม้ได้ มีความสำคัญในด้านการป้องกันอันตรายจากอัคคีภัยในการเก็บรักษาและการขนส่งเชื้อเพลิง และในกรณีที่ผลิตภัณฑ์มีปริมาณแอลกอฮอล์จากกระบวนการผลิตเจือปน จะทำให้ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟที่ต่ำกว่าปกติ ดังนั้นควรต้องกำจัดออกเพื่อให้มีจุดวาบไฟสูงขึ้น เพื่อความปลอดภัยในการขนส่ง

3.5 จุดขุ่นมัวหรือจุดหมอก (Cloud point) เป็นค่าที่แสดงถึงอุณหภูมิที่เริ่มปรากฏให้เห็นกลุ่มหมอกจากการตกผลึกในน้ำมันเชื้อเพลิง สามารถทดสอบได้โดยการทำให้อุณหภูมิเย็นลงภายใต้การควบคุมอุณหภูมิด้วยน้ำแข็ง หากน้ำมันมีจุดขุ่นมัวหรือจุดหมอกสูงเกินไป จะทำให้เกิดการตกผลึกได้ง่าย ส่งผลทำให้การฉีดพ่นน้ำมันให้เป็นฝอยได้ยาก และเกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดควันที่ท้อไอเสีย

3.6 จุดไหลเท (Pour point) เป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันเป็นของเหลวพอที่จะไหลได้ เมื่อได้รับความเย็น ซึ่งจะบ่งบอกความสามารถในการไหลของน้ำมันภายในท่อน้ำมันของรถยนต์ได้ ี่อุณหภูมิต่ำๆ การใช้น้ำมันในประเทศเขตหนาวไม่ควรมีจุดไหลเทสูง เนื่องจากจะทำให้ น้ำมันหนืดจนไม่สามารถไหลผ่านท่อต่างๆ ได้จนส่งผลให้เครื่องยนต์สตาร์ทไม่ติด

3.7 ปริมาณน้ำและตะกอน (Water and sediment) เป็นค่าที่แสดงถึงปริมาณน้ำและอนุภาคของตะกอนหรือของแข็งในเกณฑ์ที่ต่ำที่สุดที่สามารถยอมรับได้ ซึ่งมาตรฐานสากลของโอดีเซลจะมีค่าเท่ากับน้ำมันดีเซล ซึ่งถ้าในน้ำมันมีปริมาณน้ำและตะกอนเจือปนอยู่สูงเกินไป ส่งผลทำให้เกิดการสึกกร่อนของอุปกรณ์ต่างๆ ในเครื่องยนต์ ทำให้อายุการใช้งานของเครื่องยนต์สั้นลง

3.8 ค่าซีเทน (Cetane number) เป็นตัวเลขที่บอกประสิทธิภาพการทำงานของน้ำมันดีเซล ปกติน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนสูงจะมีระยะเวลาในการจุดติดไฟสั้น ทำให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดง่าย และเครื่องยนต์ร้อนได้เร็วขึ้น ไม่เกิดควันขาว และคราบเขม่าในเครื่องยนต์

3.9 กากคาร์บอน (Carbon residue) เป็นค่าที่แสดงปริมาณของสารที่เหลือตกค้างอยู่หลังจากน้ำมันดีเซลได้ระเหยออกไปหมดแล้วที่อุณหภูมิสูงๆ ถ้าน้ำมันมีค่าของกากคาร์บอนสูงจะทำให้เกิดคราบเขม่าสะสมในห้องเผาไหม้ได้มาก และไอเสียมืดควันดำมาก

3.10 ปริมาณกำมะถัน (Sulfur) เป็นค่าที่แสดงกำมะถันในน้ำมันดีเซลเมื่อเผาไหม้กับอากาศ จะกลายเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO₃) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับน้ำ หรือความชื้นกลายเป็นกรดกำมะถัน ส่งผลเสียต่อชิ้นส่วนต่างๆ ในเครื่องยนต์ ทำให้เครื่องยนต์สึกหรอเร็วกว่าปกติ

3.11 เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นค่าที่แสดงการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน เกิดขึ้นเมื่อน้ำมันสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ โดยที่ความร้อนและแสงแดดมีผลช่วยเร่งปฏิกิริยาเร็วขึ้น ทำให้เกิดสารพอลิเมอร์ เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะขึ้นกับประเภทและคุณสมบัติของน้ำมันพืชที่เป็นวัตถุดิบ และยังขึ้นกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วย ซึ่งกระบวนการผลิตที่ให้ความร้อนสูงและเป็นระยะเวลานาน จะส่งผลให้เสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชันมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานที่กำหนดไว้

การสังเคราะห์ไบโอดีเซล

การสังเคราะห์ไบโอดีเซล สามารถแบ่งได้เป็น 3 กระบวนการ (สถาบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2549) ได้แก่

1. กระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification process)

เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) และสามารถใช้ได้กับวัตถุดิบทุกชนิดที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูง กระบวนการนี้มีข้อด้อยในเรื่องการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน และอุณหภูมิที่ใช้สูงกว่าใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแสดงในสมการ (1)

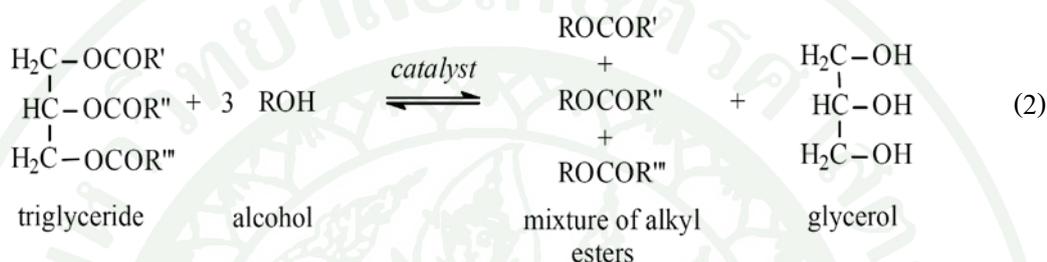


2. กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification process)

เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเมทานอล โดยอาศัยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ มีการใช้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาชนิดเบสเช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เพื่อเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบเอสเทอร์ ผลพลอยได้คือ กลีเซอรอล

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ เมื่อสัดส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์กับน้ำมัน เท่ากับ 3:1 ดังนั้นการเติมแอลกอฮอล์มากเกินไป จะช่วยบังคับปฏิกิริยาให้เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะแสดงในสมการ (2)



โดยทั่วไปแอลกอฮอล์ที่ใช้ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะนิยมใช้เมทานอล เนื่องจากมีราคาถูก มีโครงสร้างที่มีขั้วมากกว่า และโมเลกุลสั้นที่สุด จึงทำปฏิกิริยากับน้ำมันหรือไขมันได้รวดเร็ว (ไกรพัฒน์, 2551)

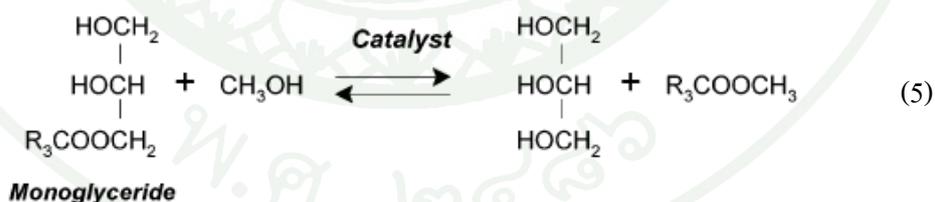
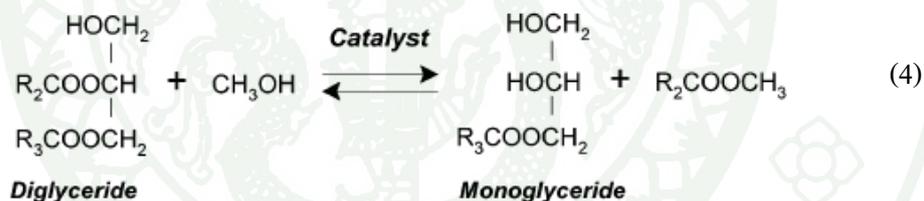
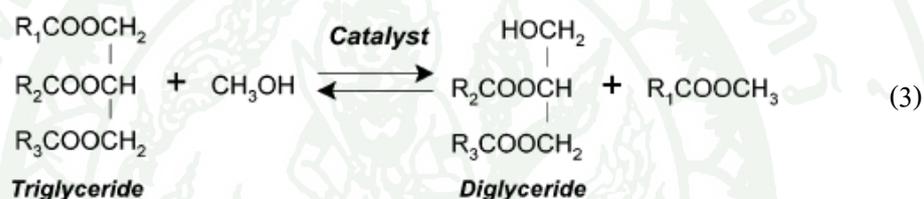
3. กระบวนการ 2 ขั้นตอน (Two-stage process)

เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่รวมกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน และกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อแก้ปัญหาจุดด้อยของ 2 กระบวนการ ทำให้ใช้น้ำมันวัตถุดิบที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูงๆ ได้ โดยขั้นตอนแรก กระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันจะใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะช่วยเปลี่ยนไขมันอิสระที่อยู่ในน้ำมันเป็นเอสเทอร์ทำให้กรดไขมันอิสระมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 1 หลังจากนั้น ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล การศึกษาของ Chongkhong *et al.*, 2007 พบว่าการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มซึ่งมีกรดไขมันอิสระสูงถึงร้อยละ 93 ที่สภาวะอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 8 ต่อ 1 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.834 ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 70 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง โดยน้ำหนัก สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระเหลือร้อยละ 2 และเริ่มกระบวนการทำให้เป็นกลาง (Neutralization) ที่สภาวะใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที และหลังจากทำปฏิกิริยาทรานส์

เอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ได้ผลิตกัณฑ์เมทิลเอสเทอร์สูงกว่าร้อยละ 96.5

กลไกการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification reaction mechanism)

สำหรับการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเร่งปฏิกิริยา ความเข้าใจกลไกการเร่งปฏิกิริยา (Reaction mechanism) เป็นสิ่งที่มีสำคัญ ซึ่งจะทำให้เราทราบ ลักษณะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในสมการที่ (2) สามารถเขียนกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้ (Lotero *et al.*, 2005)



งานวิจัยนี้ได้สนใจการเร่งปฏิกิริยาที่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (Base catalyst) โดยแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ดังนี้

1. กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous base-catalyzed reaction mechanism)

เป็นการเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยามีวัฏภาค เหมือนกับสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ทำให้การถ่ายเทมวลเกิดได้ดี ส่งผลประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่สูง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้แก่ NaOH และ KOH

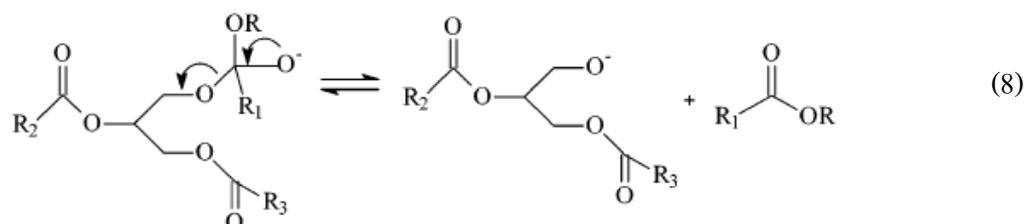
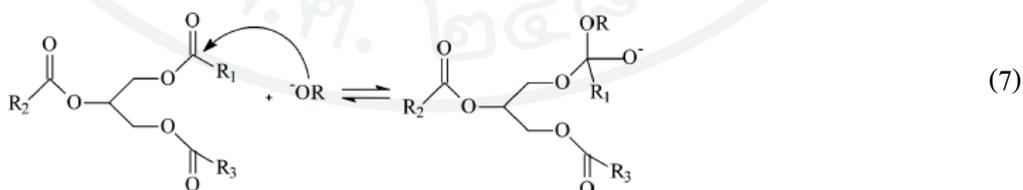
กลไกการเร่งปฏิกิริยามีดังนี้ (Loterio *et al.*, 2005)

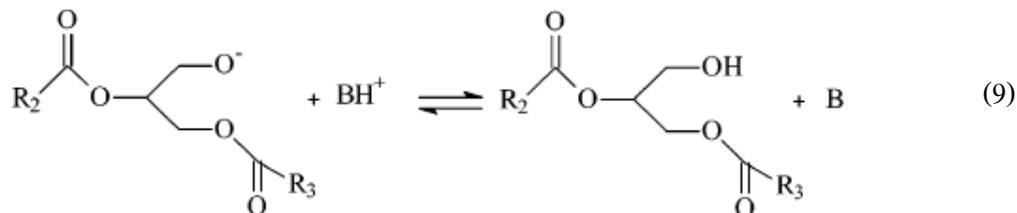
1. การเกิดสารประกอบเมทอกไซด์ (CH_3O^-) ซึ่งเป็นตำแหน่งเบสว่องไว (Active species) แสดงในสมการที่ (6)

2. สารประกอบเมทอกไซด์ (CH_3O^-) เข้าจับตรงตำแหน่งหมู่คาร์บอนิล R_1 ของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็น Tetrahedral intermediate แสดงในสมการที่ (7)

3. Tetrahedral intermediate เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ ทำให้เกิดเมทิลเอสเทอร์ แสดงในสมการที่ (8)

4. ฟีนฟูสารประกอบเมทอกไซด์ (CH_3O^-) โดยการดึงโปรตอนของออลของออกซิเจน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสเข้าทำปฏิกิริยากับเมทานอล เกิดเป็นสารประกอบเมทอกไซด์ (CH_3O^-) ที่มีความว่องไวในเร่งปฏิกิริยาสูง ทำให้ไตรกลีเซอไรด์ที่เหลือ (R_2COOR , R_3COOR) เปลี่ยนเป็นสารประกอบเมทิลเอสเทอร์ แสดงในสมการที่ (9)





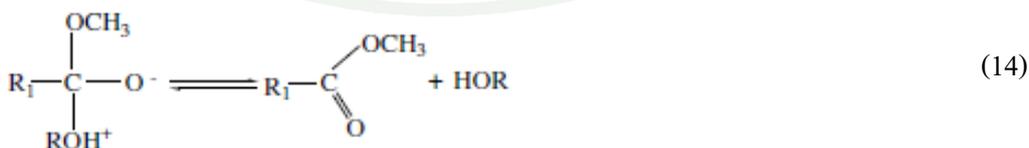
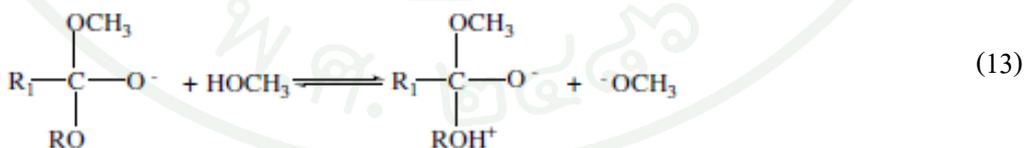
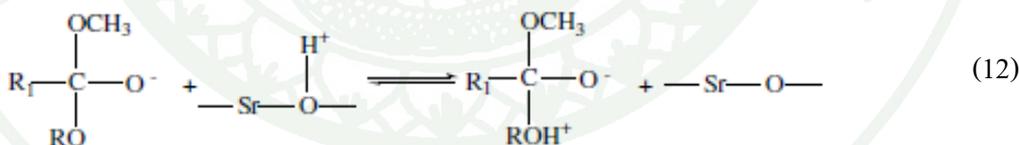
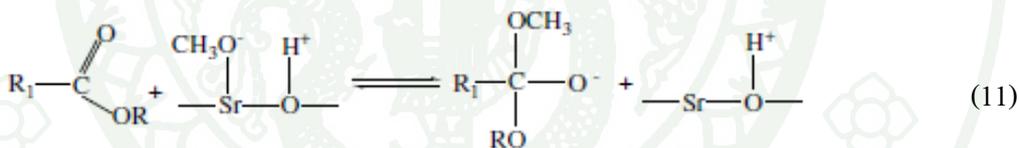
โดยที่

B = ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส

R₁, R₂, R₃ = สายโซ่คาร์บอนของกรดไขมันอิสระ

R = หมู่อัลคิลของแอลกอฮอล์

2. กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous base-catalyzed reaction mechanism)



โดยที่

R₁, R₂, R₃ = สายโซ่คาร์บอนของกรดไขมันอิสระ

กลไกการเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังนี้

(Gryglewicz, 2000; Liu *et al.*, 2007)

1. อีออนลบของออกซิเจน (O^{2-}) บนพื้นผิวดัเร่งปฏิกิริยา คึงโปรตอน (H^+) จากเมทานอล (CH_3OH) ทำให้เกิดสารประกอบเมทอกไซด์ (CH_3O^-) บนพื้นผิวของ SrO ซึ่งมีความแรงเบสูงและมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูง แสดงในสมการที่ (10)
2. โดยตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของ R_1 ของไตรกลีเซอไรด์ถูกสารประกอบเมทอกไซด์ (CH_3O^-) ที่อยู่ผิวของ SrO เข้าจับ ทำให้เกิดเป็น Tetrahedral intermediate แสดงในสมการที่ (11)
3. Tetrahedral intermediate คึงโปรตอน (H^+) จากพื้นผิว SrO ทำให้ Tetrahedral intermediate สามารถทำปฏิกิริยากับเมทานอลเกิดเป็นสารประกอบเมทอกไซด์ แสดงในสมการที่ (12-13)
4. Tetrahedral intermediate เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ ทำให้เกิดเมทิลเอสเทอร์ แสดงในสมการที่ (14)

ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity)

ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา คือ ความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate) การใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่น้อยลง และได้ผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น (Hagen, 2006)

ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (Base catalyst) สามารถพิจารณาตามชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นมีวัฏภาคเดียวกัน ทำให้การถ่ายเทมวลสารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาเกิดได้ดี อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำปฏิกิริยากับเมทานอล เกิดเป็นสารประกอบเมทอกไซด์ (CH_3O^-) ได้ง่าย ซึ่งจะช่วยเข้าจับตรงตำแหน่งหมู่คาร์บอนิล R_1 ของไตรกลีเซอไรด์ เกิดเป็น Tetrahedral intermediate แล้วทำให้เปลี่ยนเป็นสารประกอบเมทิลเอสเทอร์ได้เร็วขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ได้แก่ NaOH และ KOH (Loterio *et al.*, 2005)

2. ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

การเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในสถานะวัฏภาคที่แตกต่างกัน ดังนั้นการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมักจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface reaction) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงเบสสูง จะทำให้อิออนลบของออกซิเจน (O^{2-}) บนพื้นผิวดำรงปฏิกิริยาช่วยดึงโปรตอน (H^+) จากเมทานอลได้ดีขึ้น ทำให้เกิดสารประกอบเมทอริกไซด์ (CH_3O^-) ซึ่งเป็นตำแหน่งเบสว่องไว ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้น (Gryglewicz, 2000)

ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีปัจจัยต่างๆที่เกี่ยวข้อง ซึ่งผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ โดยสามารถแบ่งได้ดังนี้ (ไกรพัฒน์, 2551)

1. น้ำในน้ำมัน (Water) น้ำมันที่ใช้เป็นสารตั้งต้นควรมีการกำจัดน้ำออกก่อน เนื่องจากปริมาณน้ำที่มีในน้ำมันจะมี จะทำให้เกิดสบู่ (Soap) ขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสาเหตุที่ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

2. กรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) น้ำมันที่ใช้เป็นสารตั้งต้นควรมีความเป็นกรดไขมันอิสระน้อยกว่าร้อยละ 1 เนื่องจากกรดไขมันอิสระปริมาณสูง จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสส่วนหนึ่งต้องสูญเสียไปในการทำให้เป็นกลาง ทำให้เปลี่ยนแปลงตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

3. สัดส่วนโมลของแอลกอฮอล์กับน้ำมัน (Methanol to oil molar ratio) เป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญมากซึ่งจะมีผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ โดยทั่วไปในปฏิกิริยาต้องการเมทานอล 3 โมลต่อไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล สำหรับในทางปฏิบัติมักจะใช้เมทานอลปริมาณมากเกินพอ เพื่อให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลปริมาณเพิ่มขึ้น

4. เวลา (Time) เป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญเนื่องจากอัตราการแปลงสภาพ (Conversion) จะเพิ่มขึ้นตามเวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาของน้ำมันไบโอดีเซลจะสูงขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

5. อุณหภูมิ (Temperature) เป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญโดยอุณหภูมิจะส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของการผลิตไบโอดีเซล กล่าวคือการเพิ่มอุณหภูมิ จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น

6. การผสมกัน (Mixing) เป็นปัจจัยสำคัญเนื่องจากการผลิตไบโอดีเซลสารตั้งต้นคือ น้ำมัน และแอลกอฮอล์มีสภาพที่ไม่ละลายหรือละลายเข้ากันได้ปริมาณที่น้อยมาก การที่จะทำให้สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันนั้นจำเป็นต้องมีการกวน เพื่อให้การทำปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น

7. ตัวทำละลายร่วม (Co-solvent) จะช่วยให้น้ำมันและเมทานอลผสมกันได้ดียิ่งขึ้น เช่น เติตระไฮโดรฟูแรน เป็นตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมในการผลิตระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากมีจุดเดือดที่ใกล้เคียงกับเมทานอล สามารถแยกตัวทำละลายและตัวทำละลายร่วมออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย และยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ อีกทั้งมีราคาถูก ไม่เป็นพิษ และไม่มีผลต่อปฏิกิริยา

วัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซล

วัตถุดิบหลักที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทยได้แก่ น้ำมันพืชที่ใช้แล้ว น้ำมันปาล์ม น้ำมันมะพร้าว น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันละหุ่ง น้ำมันเมล็ดทานตะวัน และน้ำมันสบู่ดำ สำหรับวัตถุดิบหลักที่ใช้ในประเทศในการผลิตไบโอดีเซลถูกกำหนดในยุทธศาสตร์การพัฒนาระบบส่งเสริมไบโอดีเซล คือ ปาล์มน้ำมัน โดยปาล์มน้ำมันเป็นพืชน้ำมันที่มีความสำคัญชนิดหนึ่งของประเทศ ซึ่งพบว่าประเทศไทยมีแหล่งผลิตที่สำคัญ คือ จังหวัดชุมพร ระนอง สุราษฎร์ธานี พังงา นครศรีธรรมราช กระบี่ ตรัง สตูล สงขลา นราธิวาส ประจวบคีรีขันธ์ ระยอง ชลบุรีและตราด โดยปาล์มน้ำมันที่ปลูกในประเทศไทยจะมีเนื้อที่ปลูกประมาณ 3.6 ล้านไร่ ผลผลิต 9.0 ล้านตัน ผลผลิตเฉลี่ย 2,483 กิโลกรัมต่อไร่ (กรมส่งเสริมการเกษตร, 2553)

ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับปาล์มน้ำมัน

ปาล์มน้ำมัน (Oil palm) ชื่อวิทยาศาสตร์ *Elacis guineensis Jneg* อยู่ในวงศ์ Areacaceae หรือ Palmae มีลักษณะคล้ายมะพร้าว น้ำมันปาล์มมีคุณสมบัติทนความร้อนได้สูง ผลปาล์มสามารถนำมาสกัดเป็นน้ำมันได้ 2 ชนิด คือ น้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil) และน้ำมันเมล็ดในปาล์ม (Crude palm kernel oil) น้ำมันปาล์มและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม มีคุณสมบัติทางเคมีที่แตกต่างกัน โดยน้ำมันปาล์มมีกรดไขมันที่มีคาร์บอน 16 ตัว เป็นองค์ประกอบหลัก ในขณะที่น้ำมันเมล็ดในปาล์มจะมีคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกับน้ำมันมะพร้าว กล่าวคือ มีกรดไขมันที่มีคาร์บอน 12 ตัว เป็นองค์ประกอบหลัก น้ำมันปาล์มมีลักษณะเป็นของเหลวปะปนอยู่กับของแข็งที่อุณหภูมิห้อง (กรมส่งเสริมการเกษตร, 2553)

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซลนั้นมีหลายประเภท แต่ที่นิยมใช้ในการศึกษาวิจัย สามารถจัดกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ 2 ประเภท คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (Phase) เหมือนกับสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา มีข้อดี คือ การถ่ายเทมวลเกิดได้ดีส่งผลประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง สามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่าย แต่มีข้อเสีย คือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก ส่งผลให้ไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และอายุการใช้งานสั้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ได้แก่ NaOH และ KOH

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (Phase) ต่างกับสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถปรับปรุงให้มีความว่องไวสูง มีค่าการเลือกเกิดที่ดี และมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน (Gryglewicz, 1999) เมื่อนำไปใช้ในการเร่ง

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถแยกออกจากสารตั้งต้นได้ง่าย ช่วยลดขั้นตอนในการผลิต ซึ่งเป็นการลดต้นทุนของน้ำมันไบโอดีเซลได้อีกทางหนึ่ง รายงานตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล เช่น Liu *et al.* (2007) ได้ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO จากการศึกษาพบว่าที่ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเท่ากับ 12:1 ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 8 อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส และน้ำ 2.03 เปอร์เซ็นต์ ในเมทานอล โดยจะให้ปริมาณไบโอดีเซลมากกว่า 95 เปอร์เซ็นต์ ที่เวลา 3 ชั่วโมง หลังจากทดลองใช้ซ้ำสามารถใช้ซ้ำได้ 20 ครั้ง

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับงานวิจัยนี้

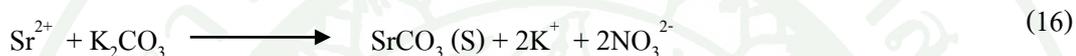
งานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ซึ่งจะใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน สิ่งที่มีผลต่อการเตรียมคือ การควบคุมสถานะในการเตรียมเช่น pH ของสารละลาย อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ซึ่งจะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือปัจจัยทางด้านกายภาพอย่างมาก เช่น พื้นที่ผิว เสถียรภาพ และความคงทน (จตุพรและนุรักษ์, 2547) ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO, CaO/ZnO, SrO/ZnO และ CaO/SrO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ของสารละลายผสมของเกลือในเตรตของโลหะ Ca, Sr และ Zn โดยควบคุม pH เท่ากับ 7 ซึ่งจะได้ตะกอนคาร์บอเนตของโลหะผสม หรือเรียกว่าฟริเคอร์เซอร์ และนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงและผ่านการแคลไซน์ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 800 – 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากรายงาน Taufiq-Yap *et al.* (2011) ได้เตรียม CaO/ZnO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ของสารละลายผสมของเกลือในเตรตของโลหะ Ca และ Zn โดยควบคุม pH เท่ากับ 8-9 และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO, SrO และ ZnO เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนแบบธรรมดา (Precipitation) เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยมีวิธีการทำโดยการเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงไปในสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ซึ่งตกตะกอนที่ pH เฉลี่ยที่ได้จากการอ้างอิง (SrO จะใช้ pH เฉลี่ยเท่ากับ 9.75, CaO จะใช้ pH เฉลี่ยเท่ากับ 8.55 และ ZnO จะใช้ pH เฉลี่ยเท่ากับ 8.25) ซึ่งจะเกิดการตกตะกอนออกมาในรูปของโลหะคาร์บอเนต และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่เหมาะสมเช่น CaO ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, SrO ผ่านการเผาที่

อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส และ ZnO ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งสามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์

การเกิดตะกอนคาร์บอเนตของแคลเซียม สตรอนเทียม และซิงค์

ปฏิกิริยาการเกิดตะกอนของ CaCO_3 , SrCO_3 และ ZnCO_3 มีดังนี้



สมมูลการละลายของตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต, สตรอนเทียมคาร์บอเนต และซิงค์คาร์บอเนต

สารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต สตรอนเทียมคาร์บอเนต และซิงค์คาร์บอเนตมีค่าค่าคงที่สมมูลของการละลาย (K_{sp}) และค่าความสามารถในการละลาย (Solubility) ต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ค่าคงที่สมมูลของการละลาย (K_{sp}) และค่าความสามารถในการละลาย (Solubility) ของสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต สตรอนเทียมคาร์บอเนต และซิงค์คาร์บอเนต

สารประกอบ	ค่าคงที่การละลาย (K_{sp}) ที่ 25 °C	ค่าความสามารถในการละลาย (Solubility, mg/L)
CaCO_3	8.7×10^{-9} (ศิริรัตน์, 2553)	15 (0 °C) (Peavy <i>et al.</i> , 1985)
SrCO_3	1.6×10^{-9} (ศิริรัตน์, 2553)	0.0396 (25 °C) (Townley <i>et al.</i> , 1937)
ZnCO_3	1.46×10^{-10} (Lide, 1999)	N.A.

ค่าคงที่สมดุของการละลาย (Solubility product constant, K_{sp})

K_{sp} คือค่าคงที่ผลคูณของการละลาย (solubility product constant) จะบอกความสามารถในการละลายของสารในตัวทำละลาย โดยทั่วไปแล้ว K_{sp} จะเป็นค่าคงที่สมดุลของสารละลายเกลือละลายน้ำได้น้อย และมีค่าเท่ากับผลคูณของความเข้มข้นของไอออนที่แตกตัวแล้วยกกำลังเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมล ถ้า K_{sp} มีค่ามาก แสดงว่าละลายได้ดี (ศิริรัตน์, 2553)

เมื่อนำสารประกอบไอโหคาร์บอเนตในปริมาณที่สูงกว่าค่าการละลายมาละลายน้ำ จะเกิดภาวะสมดุลกันระหว่างกระบวนการละลาย หรือการแตกตัวของสารประกอบไปเป็นไอออนที่ละลายอยู่ในน้ำกับกระบวนการรวมตัวของไอออนกลายเป็นสารประกอบ หรือของแข็งทำให้ความเข้มข้นของสารคงที่ สามารถอธิบายปฏิกิริยาได้ดังนี้ (จุฑามาศ, 2548)

1. สมดุลการละลายของตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต



ค่าคงที่สมดุลของการละลายของตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต มีดังนี้ (จุฑามาศ, 2548)

$$K_{sp}[\text{CaCO}_3] = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (19)$$

เมื่อ $K_{sp}[\text{CaCO}_3]$ คือ ค่าคงที่สมดุลการละลายของตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต

มีค่าเท่ากับ 8.7×10^{-9} ที่ 25°C

เมื่อ $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ คือ ความเข้มข้นของแคลเซียมและคาร์บอเนตไอออนที่อยู่ในสารละลายในสถานะสมดุลกับตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต

จากสมการที่ (18) สามารถคำนวณปริมาณของแคลเซียมไอออนที่เกิดจากการแคลเซียมคาร์บอเนตได้จาก

$$[\text{Ca}^{2+}] = K_{sp}[\text{CaCO}_3]/[\text{CO}_3^{2-}] \quad (20)$$

2. สมดุลการละลายของตะกอนสตรอนเทียมคาร์บอเนต



ค่าคงที่สมดุลของการละลายของตะกอนสตรอนเทียมคาร์บอเนต มีดังนี้

$$K_{\text{sp}}[\text{SrCO}_3] = [\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (22)$$

เมื่อ $K_{\text{sp}}[\text{SrCO}_3]$ คือ ค่าคงที่สมดุลการละลายของตะกอนสตรอนเทียมคาร์บอเนต

มีค่าเท่ากับ 1.6×10^{-9} ที่ 25°C

เมื่อ $[\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ คือ ความเข้มข้นของสตรอนเทียมและคาร์บอเนตไอออนที่อยู่ในสารละลายใน
สภาวะสมดุลกับตะกอนสตรอนเทียมคาร์บอเนต

จากสมการที่ (22) สามารถคำนวณปริมาณของสตรอนเทียมไอออนที่เกิดจากการสตรอนเทียมคาร์บอเนตได้จาก

$$[\text{Sr}^{2+}] = K_{\text{sp}}[\text{SrCO}_3]/[\text{CO}_3^{2-}] \quad (23)$$

3. สมดุลการละลายของตะกอนซิงค์คาร์บอเนต



ค่าคงที่สมดุลของการละลายของตะกอนซิงค์คาร์บอเนต มีดังนี้

$$K_{\text{sp}}[\text{ZnCO}_3] = [\text{Zn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (25)$$

เมื่อ $K_{\text{sp}}[\text{ZnCO}_3]$ คือ ค่าคงที่สมดุลการละลายของตะกอนซิงค์คาร์บอเนต

มีค่าเท่ากับ 1.46×10^{-10} ที่ 25°C

เมื่อ $[\text{Zn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ คือ ความเข้มข้นของซิงค์และคาร์บอเนตไอออนที่อยู่ในสารละลายใน
สภาวะสมดุลกับตะกอนซิงค์คาร์บอเนต

จากสมการที่ (25) สามารถคำนวณปริมาณของซิงค์ไอออนที่เกิดจากการซิงค์คาร์บอเนตได้จาก

$$[\text{Zn}^{2+}] = K_{\text{sp}}[\text{ZnCO}_3]/[\text{CO}_3^{2-}] \quad (26)$$

ปัจจัยที่มีผลต่อค่าคงที่สมดุลการละลายของตะกอนโลหะคาร์บอเนต (จุฑามาศ, 2548)

1. อุณหภูมิ

ค่าคงที่สมดุลของการละลาย (K_{sp}) ของตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต และแมกนีเซียมคาร์บอเนต จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ โดยมีความสัมพันธ์กันดังนี้ (Loewenthal and Marais, 1976)

$$pK_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 0.01183T + 8.03 \quad (27)$$

$$pK_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0.0175T + 9.97 \quad (28)$$

เมื่อ $pK_{\text{sp}} = -\log[K_{\text{sp}}]$

เมื่อ T คือ อุณหภูมิในหน่วย $^{\circ}\text{C}$: (0 - 80 $^{\circ}\text{C}$)

จากสมการพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่า pK_{sp} ของตะกอน CaCO_3 และ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ จะมีค่าเพิ่มขึ้น หรือค่า K_{sp} มีค่าลดลง ซึ่งหมายความว่าตะกอน CaCO_3 และ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ มีความสามารถในการละลายลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

2. ความเข้มข้นของไอออนที่อยู่ในสารละลาย

ความเข้มข้นของไอออนที่อยู่ในสารละลาย หรือค่าการนำไฟฟ้า (Electric Conductivity) เป็นค่าที่ได้จากการวัด ซึ่งหน่วยในการวัดค่าการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับเครื่องมือที่ใช้วัด สำหรับน้ำบริสุทธิ์จะมีค่าการนำไฟฟ้าเป็นศูนย์ แต่เมื่อน้ำนั้นมีเกลือละลายอยู่ เกลือเหล่านั้นจะแตกตัวเป็นประจุบวก (Cation) และ ประจุลบ (Anion) ซึ่งจัดเป็นตัวนำไฟฟ้า โดยค่าการนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้น จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณเกลือที่ละลายอยู่ในน้ำ

การวิเคราะห์คุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ รุ่น X'pert ของ Philips เป็นเครื่องมือที่อาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึก (Crystal) โดยทำมุม θ กับผิวหน้าผลึก รังสีเอ็กซ์บางส่วนจะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของรังสีเอ็กซ์จะผ่านเข้าไปที่ชั้นที่สองของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็จะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปในชั้นที่สามของอะตอม รังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนแบบเดียวกันแล้วคลื่นของรังสีเกิดการเสริมสร้างหรือหักล้างกัน โดยมีเงื่อนไขตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) XRD เป็นการใช้ประโยชน์จากรังสีเอ็กซ์ ในอีกวิธีหนึ่งโดยอาศัยความเป็นคลื่นของรังสี ซึ่ง XRD จะเกิดอันตรกิริยาที่โครงสร้างผลึก ในที่นี้อาจเป็นผลึกของธาตุ (ในกรณีที่มีธาตุเป็นองค์ประกอบชนิดเดียว) หรือเป็นผลึกของสารประกอบ เช่น CaO และ ZnO เป็นต้น ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าการวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD จะได้ผลการวิเคราะห์ออกมาในรูปของสารประกอบ

2. เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray Fluorescence Spectrometer: XRF)

เครื่อง Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (EDXRF) ที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ : Bruker AXS รุ่น : S2 RANGER Energy dispersive X-ray fluorescence analysis (EDXRF) ซึ่งเครื่อง EDXRF เป็นเครื่องมือที่ใช้ตรวจสอบธาตุองค์ประกอบที่มีในสารตัวอย่างและวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุโดยอาศัยหลักการเมื่อรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานสูงไปกระทบชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกชั้นพลังงานและเกิดการปล่อย Photon ออกมา (Fluorescence) ทำให้มีออร์บิทัลว่างเกิดขึ้น ดังนั้นอิเล็กตรอนในชั้นถัดมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าเข้ามาแทนที่อย่างรวดเร็ว เนื่องจาก Photon ที่ปล่อยออกมาจากธาตุต่างชนิดในชิ้นงานจะมีความยาวคลื่นและพลังงานต่างกันและปริมาณ Photon ที่ปล่อยออกมาขึ้นกับปริมาณของธาตุนั้นในสารนั้นๆ จึงสามารถวิเคราะห์หาปริมาณธาตุในสารนั้นได้

3. การวิเคราะห์การสลายตัวเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DTA/TGA

การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ศึกษาด้วยเครื่อง DTA-TGA analyzer ของบริษัท PerkinElmer สำหรับ Thermo gravimetric analysis (TGA) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ทดสอบวัสดุ โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก เมื่อได้รับความร้อนเกิดการสลายตัวภายใต้บรรยากาศที่กำหนด เป็นการวิเคราะห์เชิงปริมาณตัวอย่างงานที่ทดสอบ เช่น การวิเคราะห์ปริมาณสารเติมแต่งในพลาสติก หรือผลิตภัณฑ์พลาสติก, การวิเคราะห์ปริมาณน้ำหรือปริมาณตัวทำละลายในสี สารเคลือบ กาว หรือเซรามิกส์, การวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบต่าง ๆ ของผลิตภัณฑ์ยาง เช่น ปริมาณยาง สารเติมอินทรีย์ และสารเติมอนินทรีย์

ส่วนเครื่อง Differential Thermal Analysis (DTA) เป็นเทคนิควิเคราะห์ทดสอบวัสดุด้วยการวัดค่าพลังงานความร้อน และอุณหภูมิที่วัสดุมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ หรือการเปลี่ยนแปลงเกิดปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น ตัวอย่างงานที่ทดสอบ เช่น วิเคราะห์อุณหภูมิและพลังงานความร้อนที่ทำให้วัสดุพอลิเมอร์หรือเซรามิกส์ เกิดการหลอมเหลว เกิดผลึก หรือเปลี่ยนเฟส, วิเคราะห์ปริมาณผลึกของวัสดุพอลิเมอร์, วิเคราะห์ค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของวัสดุพอลิเมอร์, ศึกษาคุณลักษณะของวัสดุเมื่อผ่านการให้ความร้อนโดยควบคุมสภาพบรรยากาศ เช่น การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือ การเผาผนึก (Sintering) และศึกษาความจุความร้อนจำเพาะของวัสดุ

4. หลักการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธีการของ BET

จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วย เครื่อง Quantachrome Instruments รุ่น Autosorb 1-C ค่าพื้นที่ผิวทั้งหมด (Total surface area) และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) จะถูกคำนวณให้โดยอัตโนมัติ เมื่อทราบค่าน้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ ซึ่งใช้หลักการวัดพื้นที่ผิวที่นิยมใช้กันมากคือ วิธีการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET method) ซึ่งได้หาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและน้ำหนักสารที่ถูกดูดซับไว้ได้ดังนี้

$$\frac{1}{W((P/P_0)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (29)$$

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

เดียว บอกถึงแรงกระทำระหว่างตัวดูดซับ (Adsorbent) และตัวถูกดูดซับ (Adsorbate)

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

$$\text{ความชัน} \quad S = \frac{C-1}{W_m C} \quad (30)$$

$$\text{จุดตัดแกน } y \quad i = \frac{1}{W_m C} \quad (31)$$

ดังนั้นจึงสามารถหาค่า W_m ได้จากความชันและจุดตัดแกน y ของกราฟดังนี้

$$W_m = \frac{1}{S + i} \quad (32)$$

และจะสามารถคำนวณพื้นที่ผิวทั้งหมดได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวอย่าง} \quad S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (33)$$

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

$$\text{พื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ} \quad S = \frac{S_t}{w} \quad (34)$$

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

5. การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานและธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDX)

เครื่อง SEM-EDX ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นของยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-5410LV เครื่อง SEM เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะสัณฐาน (Morphology) และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเทคนิคที่ใช้ในการช่วยให้เห็นลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาถึงระดับอะตอม ซึ่งใช้ลำอิเล็กตรอนแทนแสง โดยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) ปล่อยอิเล็กตรอนปฐมภูมิโดยมีเลนส์รวมแสง (Condenser lens) ทำหน้าที่บังคับลำอิเล็กตรอนมีขนาดและความเข้มข้นเหมาะสมกับตัวอย่าง โดยมีขดลวดการส่องกราด (Scanning coil) ทำหน้าที่บังคับให้ลำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวนอนและแนวตั้งบนระนาบของตัวอย่าง โดยเลนส์ใกล้วัตถุเป็นเลนส์อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดภาพชัดขึ้นและตัวตรวจวัด (Detector) เป็นตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็รสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพของข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะผิวหน้าและลักษณะตัวอย่าง ส่วนอุปกรณ์เสริมได้แก่ เครื่อง EDX เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยการวิเคราะห์พลังงานของ Characteristic X-Ray ที่เกิดขึ้น เนื่องจากค่าพลังงานเป็นค่าเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถวิเคราะห์ธาตุที่มีเลขอะตอมมากกว่า 11 ได้ นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์ในเชิงปริมาณ ซึ่งเป็นการวัดปริมาณของธาตุองค์ประกอบในตัวอย่างซึ่งต้องเทียบกับสารมาตรฐาน

6. การวิเคราะห์ความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Hammett indicator method

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ความแรงเบส (Basic strength) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการไทเทรตด้วย สารละลายกรดเบนโซอิกในตัวทำละลายเอทานอล ความเข้มข้น 0.02 mol/L ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะใช้สารละลายอินดิเคเตอร์ในเมทานอลความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการ

วิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ได้แก่ phenolphthalein (สำหรับ $H_- = 9.8$), 2,4-dinitroaniline (สำหรับ $H_- = 15.0$), 4-nitroaniline (สำหรับ $H_- = 18.4$) และ 4-chloroaniline (สำหรับ $H_- = 26.5$)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โลหะอัลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์ที่เคยมีรายงานสำหรับการผลิตไบโอดีเซลมีหลายชนิด เช่น Gryglewicz, 1999 ที่ได้ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเรพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO , Ca(OH)_2 , $\text{Ca(CH}_3\text{O)}_2$, Ba(OH)_2 และ MgO ซึ่งสามารถเรียงลำดับความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาได้ดังนี้ คือ $\text{Ca(OH)}_2 < \text{CaO} < \text{Ca(CH}_3\text{O)}_2$ และจากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเท่ากับ 4.5:1 เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca(CH}_3\text{O)}_2$, CaO และ Ba(OH)_2 มีความว่องไวสูง ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์มากกว่าร้อยละ 85 นอกจากนี้ยังพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีการละลายในเมทานอล โดยสามารถเรียงลำดับความสามารถในการละลายได้ดังนี้ คือ $\text{Ca(OH)}_2 < \text{CaO} < \text{Ca(CH}_3\text{O)}_2 < \text{MgO} < \text{Ba(OH)}_2$

สืบเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา CaO มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาไม่สูงมากนัก จึงมีการปรับปรุงความว่องไวให้สูงขึ้น โดยพยายามเติมสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนต เพื่อให้มีความเป็นเบสเพิ่มขึ้น ซึ่งมีรายงานจาก Huaping *et al.* (2006) ที่ได้ทำการพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำโดยใช้ CaO แบบ Super base เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ซึ่งศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าเมื่อนำสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตมาเติมลงบนแคลเซียมออกไซด์ ภายหลังผ่านการแคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส จะทำให้แคลเซียมออกไซด์มีความแรงเบสสูง (Super base catalyst) สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำเท่ากับ 9:1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 2.5 ชั่วโมง ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 93

เมื่อพิจารณาความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ของกลุ่มโลหะอัลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์ พบว่าความแรงเบสมีค่าลดลงตามลำดับดังนี้ $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ ซึ่งส่งผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เช่น รายงานวิจัยของ Liu *et al.* (2007) ที่ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SrO ซึ่งมีค่าความแรงของความเป็นเบส (H_-) สูงกว่า 26.5 โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เริ่มต้น

จากการเผา SrCO_3 ในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงเพื่อเปลี่ยนรูปไปเป็น SrO และจากการทดลองพบว่าใช้ปริมาณ SrO ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 12:1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที สามารถสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ได้สูงสุดร้อยละ 95

การนำโลหะอัลคาไลน์เอิร์ทมาเติมบนตัวรองรับเพื่อปรับปรุงความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา เคยมีรายงานวิจัยของ Yang and Xie (2007) ที่ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลโดยใช้ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ เติมลงบน ZnO ซึ่งเป็นตัวรองรับ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการฝังตัว (Impregnation) หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วย DTA-TGA, FT-IR และ Hammett indicator จากการทดลองพบว่าเมื่อเติม $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 2.5 มิลลิโมลต่อกรัมของ ZnO ซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงสุด โดยมีความแรงเบสส่วนใหญ่อยู่ในช่วง $7.2 < (H_-) < 9.8$ และ $9.8 < (H_-) < 15.0$ ซึ่งถือว่าเป็นช่วงความแรงเบสที่ไม่สูงมากนัก อีกทั้งพบว่ากระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส จะส่งผลให้ความแรงเบสลดลง ทั้งนี้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ขึ้นกับความแรงเบส (Basic strength) เพียงอย่างเดียวแต่ยังขึ้นกับจำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไว (Active basic sites) เมื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ปริมาณ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 / \text{ZnO}$ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมันเท่ากับ 12:1 ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 94.7 เมื่อใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วมจะได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 96.8 แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดลองใช้ซ้ำ พบว่าความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์เพียงร้อยละ 15.4 จากรายงานวิจัยนี้ที่นำโลหะอัลคาไลน์เอิร์ทมาเติมบนตัวรองรับด้วยวิธีการฝังตัว (Impregnation) ยังพบปัญหาเรื่องความไม่คงทนต่อเมทานอลซึ่งทำให้สูญเสียของค์ประกอบที่ว่องไว (Active site) เป็นสาเหตุให้ความว่องไวลดลง ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ต่ำ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Xie and Yang (2007) ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอล โดยใช้ Ba-ZnO โดยเตรียมด้วยวิธีการฝังตัว (Impregnation) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งจะใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ เช่น XRD, XPS, DTA-TGA และ Hammett indicator สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือ การเติม $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 2.5 มิลลิโมลต่อกรัมของ ZnO และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความแรงเบส (Basic strength) อยู่ในช่วง $15.0 < (H_-) < 18.4$ ซึ่งถือว่าเป็นไม่สูงมากนัก และจากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะที่การทำปฏิกิริยาที่มีการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก

อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเท่ากับ 12:1 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 95.8 เมื่อพิจารณาความเป็นพิษของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ พบว่า $Ba(NO_3)_2$ ไม่เหมาะสำหรับนำมาใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเนื่องจากมีความเป็นพิษและละลายในเมทานอล

Yan *et al.* (2007) ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเรพกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/MgO ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการฝังตัว (Impregnation) และตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, CO_2 -TPD, BET และ AAS จากการทดลองพบว่า จากการทดลองพบว่า การเติม Ca ร้อยละ 16.5 โดยน้ำหนักและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงสุด และยังพบว่า CaO/MgO มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า CaO ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเรพกับเมทานอลพบว่าเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ที่อุณหภูมิ 64.5 องศาเซลเซียส ใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเท่ากับ 18:1 เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ร้อยละ 92

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคที่กล่าวมาข้างต้น ยังพบปัญหาเรื่องความไม่คงทนต่อเมทานอลซึ่งเป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง แต่อย่างไรก็ตาม รายงานว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม (Mixed metal oxides) สามารถปรับปรุงคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาได้เช่น ทำให้มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น และการเพิ่มพื้นที่ผิว เมื่อนำไปใช้ในการผลิตไบโอดีเซล พบว่ามีความคงทนสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมดังกล่าวสามารถเตรียมวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เช่น Albuquerque *et al.* (2008) ได้ศึกษา $MgAl$ oxide และ $MgCa$ oxide ซึ่งสามารถเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งจะใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ เช่น XRD, XPS SEM, CO_2 -TPD และ N_2 -adsorption หลังจากนั้นศึกษาศักยภาพในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมสำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเอทิลบิวทิเรตกับเมทานอล และเมทานอลไซสของน้ำมันดอกทานตะวันกับเมทานอล จากการทดลองพบว่า $MgCa$ oxides มีความว่องไวดีกว่า $MgAl$ oxide สำหรับการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทิลบิวทิเรต กับเมทานอล ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนโดยโมล Mg/Ca เท่ากับ 3.8 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 62 มิลลิกรัม อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างเมทานอลกับน้ำมัน 4 ต่อ 1 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ให้คอนเวอร์ชันร้อยละ 45 ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แสดงการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ และการทำเมทานอลไซสของ

น้ำมันดอกทานตะวันกับเมทานอลให้ผลการทดลองไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งพบว่าเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมล Mg/Ca เท่ากับ 3.8 อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างเมทานอลกับน้ำมัน 12:1 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 92

จากรายงานของ Ngamcharussrivichai *et al.* (2008) ที่ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มกับเมทานอล โดยใช้โลหะออกไซด์ผสมของ Ca และ Zn ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เทคนิคที่ใช้วิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น BET, XRD, SEM และ DTA/TGA จากการวิเคราะห์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคเล็ก และมีพื้นที่ผิวสูงเมื่อเปรียบเทียบกับ CaO และ ZnO และยังพบว่าเมื่อรวม Ca และ Zn ช่วยลดอุณหภูมิในการแคลไซน์ลง โดยศึกษาผลกระทบที่เกิดขึ้นหลายปัจจัย เช่น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมัน อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา และปริมาณน้ำในเมทิลเอสเทอร์ พบว่า สภาวะที่เหมาะสม โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ Ca ต่อ Zn เท่ากับ 0.25:1 ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมัน เท่ากับ 30:1 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 94

จากรายงานของ Taufiq-Yap *et al.* (2011) ที่ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/ZnO และ CaO/MgO ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) สำหรับใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์มากกว่าร้อยละ 80 ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาที่สภาวะการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเท่ากับ 15:1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 94 และสามารถใช้ซ้ำได้ 6 ครั้ง

เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม (Mixed metal oxides) สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นการเตรียมโลหะออกไซด์ผสม 3 องค์ประกอบ คาดว่าน่าจะสามารถปรับปรุงความแรงเบสและความคงทนในการใช้งาน โดยเตรียมโลหะออกไซด์ผสมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ของเกลือไนเตรตของโลหะ 3 ชนิด ได้แก่ CaO/SrO/ZnO ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถปรับปรุงสมบัติความเป็นเบสและความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. อุปกรณ์

- 1.1 เครื่องชั่งน้ำหนักความละเอียดถึงตำแหน่งที่ 3 (Analytical balance): Gottingen รุ่น Sartorius BL 210s, Germany
- 1.2 เครื่องให้ความร้อนไฟฟ้า (Hot-plate magnetic stirrer): SCHOTT รุ่น GmbH D-55122 Mainz
- 1.3 อุปกรณ์วัดอุณหภูมิ (Thermometer)
- 1.4 นาฬิกาจับเวลา (Stop watch)
- 1.5 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
- 1.6 ชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศ (Suction flask and vacuum pump)
- 1.7 เครื่องแก้วและชุดอุปกรณ์แบบกะ (Batch reactor)
- 1.8 ตู้อบไฟฟ้า (Oven): Schutzart รุ่น DIN EN 60619-IP20
- 1.9 เตาเผาอุณหภูมิสูง (Muffle furnace): Nabertherm รุ่น 60 CU IN 1200 (YO-33335-05), Germany
- 1.10 ชามกระเบื้อง (Crucible)
- 1.11 น้ำมันปาล์มดิบ ได้รับการอนุเคราะห์จากศูนย์ความเป็นเลิศทางวิชาการด้านปาล์ม น้ำมัน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ เก็บไว้เป็นเวลา 1 ปี (กรดไขมันอิสระเท่ากับ 12.76 %)

2. สารเคมี

- 2.1 สตรอนเทียมไนเตรต (Strontium nitrate, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท RANKEM
- 2.2 ซิงค์ไนเตรต (Zinc nitrate, $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$) ความบริสุทธิ์ 98% ผลิตโดยบริษัท APS AJAX Finechem ประเทศออสเตรเลีย

2.3 แคลเซียมไนเตรต (Calcium nitrate, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท APS AJAX Finechem ประเทศออสเตรเลีย

2.4 โพแทสเซียมคาร์บอเนต (Potassium carbonate, K_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท APS AJAX Finechem ประเทศออสเตรเลีย

2.5 เมทานอล (Methanol, CH_3OH) ความบริสุทธิ์ 99.8% ผลิตโดยบริษัท Mallinckrodt Baker

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

2.7 โซเดียมซัลเฟต (Anhydrous sodium sulfate, Na_2SO_4) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมนี

วิธีการ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำ

1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO

1.1.1 เตรียมสารละลายผสมของเกลือไนเตรตของโลหะ 3 ชนิด เตรียม CaO/SrO/ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.25:0.2:1 โดยนำเกลือไนเตรตของโลหะทั้ง 3 ชนิดมาผสมกัน แล้วเติมน้ำกลั่นปริมาตร 200 มิลลิลิตร จนกว่าสารจะละลายหมด

1.1.2 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 1.025 โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตร เตรียมโดยชั่ง K_2CO_3 28.61 กรัม แล้วเติมน้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย เติลงในบีกเกอร์ และคนสารละลายจนกว่าสารละลายหมด แล้วใส่ลงในขวดวัดปริมาตรเพื่อปรับปริมาตรเป็น 200 มิลลิลิตร หลังจากนั้นค่อยๆ เติสารละลายที่ได้ลงในกรวยหยดอีกอันหนึ่ง

1.1.3 ค่อยๆ หยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงในบีกเกอร์ โดยควบคุมค่า pH สุดท้ายเท่ากับ 7 เพื่อให้เกิดตะกอนภายใต้การกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก ณ อุณหภูมิห้อง

1.1.4 ทำการกวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

1.1.5 กรองแยกเอาตะกอนที่ได้จากข้อ 1.1.4 ออกโดยใช้กระดาษกรอง Whatman เบอร์ 42 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 70 มิลลิลิตร ด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศ และล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่ง pH น้ำล้างเท่ากับ 7

1.1.6 นำของแข็งที่กรองได้จากข้อ 1.1.5 ไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส

1.1.7 จากนั้นนำของแข็งที่ผ่านการอบแล้วไปเผาในเตาเผาอุณหภูมิสูง ตามอุณหภูมิ และเวลาที่ต้องการศึกษา

1.1.8 เก็บตัวอย่างปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาในตู้อบความชื้น ก่อนที่จะนำไปใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

1.2 วิธีการใช้ซ้ำของตัวอย่างปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ภายหลังจากสิ้นสุดการปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซลจะทำการศึกษาวิธีการใช้ซ้ำของตัวอย่างปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านใช้แล้ว ซึ่งออกเป็น 3 วิธีดังนี้

1.2.1 ตัวอย่างปฏิกิริยาของแข็งที่ผ่านการใช้งานแล้ว นำไปใช้งานโดยตรง (Direct reuse)

1.2.2 ตัวอย่างปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการล้างด้วยไซโคลเฮกเซนและอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

1.2.3 ตัวอย่างปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการล้างด้วยไซโคลเฮกเซน และอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เวลา 5 ชั่วโมง

2. กระบวนการลดยางเหนียวในน้ำมันปาล์มดิบ

น้ำมันปาล์มดิบได้รับความอนุเคราะห์จาก ศูนย์ความเป็นเลิศทางวิชาการด้านน้ำมัน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ เก็บไว้เป็นเวลา 1 ปี (กรดไขมันอิสระเท่ากับ 12.76 %)

1.1 นำน้ำมันปาล์มดิบ 100 กรัม มาอุ่นให้มีอุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส

1.2 เตรียมสารละลายกรดฟอสฟอริก ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โดยใช้กรดฟอสฟอริก 99 เปอร์เซ็นต์ 1 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 9 กรัม

1.3 เมื่อน้ำมันดิบมีอุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส เติมสารละลายกรดฟอสฟอริก 2 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักน้ำมันปาล์มดิบ โดยใช้ความเร็วรอบในการกวน 450 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

1.4 เมื่อกววนครบ 1 ชั่วโมงให้หยุดการกววนและใส่หลอดปั่นเหวี่ยง เพื่อนำไปแยกยางเหนียวออก หลังจากนั้นพักทิ้งไว้ 30 นาที เพื่อให้เกิดการแยกชั้นของยางเหนียวและน้ำมันปาล์มดิบ เมื่อครบ 30 นาที จึงถ่ายยางเหนียวออกจากกรวยแยก

3. วิธีกำจัดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบ

3.1 นำน้ำมันปาล์มดิบ 100 กรัม มาอุ่นให้มีอุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส

3.2 ตั้งทิ้งไว้จนอุณหภูมิลดลงเป็น 65 องศาเซลเซียส เติมเมทานอล ตามอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่ต้องการศึกษา (เช่น 30 ต่อ 1) ลงไป และใช้ความเร็วรอบในการกววน 450 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 นาที

3.3 เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 98 เปอร์เซ็นต์ 2 กรัม (2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มดิบ) ตั้งทิ้งไว้โดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

3.4 นำสารที่ได้มาใส่ในกรวยแยกและตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น

3.5 แยกน้ำมันปาล์มดิบที่ได้ (ชั้นล่าง) เก็บไว้ในภาชนะที่เหมาะสม

4. การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

4.1 นำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการเผาแล้วมาผสมกับเมทานอลภายในขวดสองคอ โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบตามที่ได้คำนวณไว้ และติดตั้งเครื่องควบแน่นไว้พร้อมกับการกววนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อัตราการกววน 650 รอบต่อนาที

4.2 หลังจากนั้นค่อยๆเทน้ำมันปาล์มดิบปริมาณ 20 กรัม ลงในขวดกันกลม ภายใต้การกววนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส และเริ่มจับเวลาในการทำปฏิกิริยาตามที่ต้องการ

4.3 หลังจากสิ้นสุดการทำปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนดแล้ว เทของผสมที่ได้ใส่หลอดปั่นเหวี่ยง เพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาวีรพันธุ์ออกจากผลิตภัณฑ์ผสม โดยการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 700 รอบต่อนาที

4.4 จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ผสมที่ได้ใส่หลอดปั่นเหวี่ยง เพื่อนำไปแยกเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลออก นำเมทิลเอสเทอร์ (ชั้นบน) ล้างด้วยน้ำกลั่นจน pH น้ำล้างเท่ากับ 7

4.5 กำจัดน้ำมันที่มีอยู่ในเมทิลเมทิลเอสเทอร์ด้วย Anhydrous Na_2SO_4 แล้วกรอง Na_2SO_4 ออกโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 4 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 70 มิลลิเมตร

4.6 เก็บสารตัวอย่าง เพื่อนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของเอสเทอร์ด้วยเครื่อง GC

5. วิธีการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1 การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยใช้เทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) โดยใช้เครื่อง Philips X'pert ซึ่งประกอบด้วย Proportion detector แบบบรรจุก๊าซซีนอน (Xe) และใช้รังสี $\text{Cu-}\alpha$ (40 kV, 30 mA) ซึ่งมีความยาวคลื่น 1.5406 nm. และตรวจวัดในช่วงมุมส่องกวาด 2θ เท่ากับ $20-80^\circ$ ด้วย Step size เท่ากับ 0.02 deg/step และอัตราเร็วในการส่องกวาด เท่ากับ 0.04 deg/min เป็นเวลา 31.15 นาที โดยมีวิธีการเตรียมสารตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ XRD ดังนี้

5.1.1 บดสารให้ละเอียดเป็นผงในปริมาณประมาณ 2 ลูกบาศก์มิลลิเมตร แล้วอัดลง Aluminum window ที่ปิดกระจกไว้ด้านหนึ่งให้เต็มแล้วปาดด้วย Spatula ให้เรียบ แล้วปิดทับด้วยแผ่นอะลูมิเนียมและเทปกระดาษ และเปิดกระจกออกเมื่อต้องการวิเคราะห์สารตัวอย่าง

5.1.2 นำตัวอย่างเข้าเครื่อง XRD เพื่อวัดความเข้มแสงที่มุมตกกระทบ (2θ) ค่าต่าง ๆ ขึ้นกับสารที่ต้องการวิเคราะห์

5.1.3 อ่านค่าตำแหน่งมุมของพิก (Peak) ที่ได้ และคำนวณค่าระยะห่างระหว่างระนาบ d ตามสมการของ Bragg's law

5.1.4 ค้นหาหมายเลขไฟล์ของสารตัวอย่าง เช่น หมายเลขไฟล์ของ CaO คือ 077-2376 หมายเลขไฟล์ของ SrO คือ 075-0263 และหมายเลขไฟล์ของ ZnO คือ 080-0075 จาก Alphabetical index ซึ่งบอกตำแหน่งของ 3 พิกแรกที่สูงที่สุด

5.1.5 ค้นหา JCPDS จาก Microfilm หรือ CD-rom (ตามหมายเลขไฟล์จากข้อ 5.1.4)

5.1.6 ตรวจสอบข้อมูลจาก JCPDS และ XRD pattern ทั้งค่า d และความเข้มแสงสัมพัทธ์ (Relative intensity)

5.1.7 สรุปผลการวิเคราะห์

5.2 หลักการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธีการของ BET

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการของ BET ด้วยเครื่อง Quantachrome Instruments รุ่น Autosorb 1-C ของบริษัท Quantachrome ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

5.2.1 ชั่งน้ำหนักกระเปาะ จากนั้นใส่สารที่ต้องการวิเคราะห์ในปริมาณ 1/4 ของหลอด แล้วนำไปชั่ง เพื่อบันทึกน้ำหนักก่อนทำการวิเคราะห์

5.2.2 เปิดก๊าซฮีเลียม และก๊าซไนโตรเจนที่ 10 psi ทั้ง 2 ถัง

5.2.3 เข้าโปรแกรม AS1

5.2.4 ใส่กระเปาะสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่ Station 1 หรือ 2

5.2.5 สวมเครื่องทำความร้อน Heater ตั้งอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

5.2.6 เข้าโปรแกรม Operation เลือก Out gasser ซึ่งใช้ก๊าซไนโตรเจนเพื่อทำการดูความชื้นออกจากสารตัวอย่าง

5.2.7 ทำการวิเคราะห์โดยเข้าสู่โปรแกรมโดยเลือก Analysis เลือก Physisorption

5.2.8 โหลด User file ทำการเปลี่ยน ID และ Operator

5.2.9 เริ่มการวิเคราะห์ เมื่อเครื่องทำการวิเคราะห์เสร็จให้นำกระเปาะที่บรรจุสารที่ทำการวิเคราะห์ไปชั่งน้ำหนัก

5.2.10 เลือก Edit analysis ใส่น้ำหนักที่บันทึกได้

5.2.11 เครื่องจะทำการคำนวณให้โดยอัตโนมัติ เมื่อทราบค่าน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์

5.3 การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อน (DTA-TGA)

การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเครื่อง DSC-TGA analyzer ของบริษัท Perkin Elmer มีขั้นตอนดังนี้

5.3.1 ระบายน้ำที่ตกค้างในบีมอากาศออกจากบีม

5.3.2 เปิดวาล์วอากาศที่ 10 psi

5.3.3 เปิดเครื่อง SDT พร้อมทั้งปรับอัตราการไหลของอากาศ ให้ให้อยู่ในช่วง 120 ถึง 130 เพื่อให้ มีปริมาตรของก๊าซไนโตรเจน (N_2) มีค่าเท่ากับ $100 \text{ cm}^3/\text{min}$

- 5.3.3 เปิดคอมพิวเตอร์เลือกโปรแกรม TA Instrument control ver.1999
- 5.3.3 เปิดเครื่อง Simultaneous DSC-TGA Analysis
- 5.3.4 นำ Pan เปล่า 2 ใบวางในเครื่อง
- 5.3.5 กดปุ่ม Tare จากโปรแกรม TA Instrument control ver.1999
- 5.3.6 กดปุ่ม Tare อีกครั้งเพื่อเปิดเครื่อง หลังจากนั้นกด Pan 1 ใบเพื่อเติมสารตัวอย่าง ประมาณ 2/3 ของ Pan หรือประมาณ 0.2 กรัม
- 5.3.7 วาง Pan เข้าที่เดิมของเครื่อง
- 5.3.8 ตั้งค่า Set up ดังนี้ Heat rate 10 °C/min โดยเริ่มจากอุณหภูมิ 20 °C จนถึง 1,000 °C จากนั้นเลือกชนิดของ Pan เป็น Alumina พร้อมทั้งตั้งชื่อของไฟล์ที่จะจัดเก็บ
- 5.3.9 กดปุ่ม Browse เพื่อตั้งชื่อและเลือกตำแหน่งที่จัดเก็บของไฟล์ที่จะถูกบันทึก หลังจากนั้นกด Save
- 5.3.10 กดปุ่ม Start
- 5.3.11 รอจนกระทั่งระบบมีการระบายความร้อนเสร็จสมบูรณ์หลังจากโปรแกรมได้ดำเนินการจนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่ต้องการแล้ว
- 5.3.12 ปิดเครื่อง Heater เครื่อง SDT ปิดวาล์วอากาศ และปิดถังอากาศ ตามลำดับ
- 5.3.13 เลือกโปรแกรม TA Universal Analysis ver.2000 เพื่อทำการจัดเก็บข้อมูลดิบ
- 5.3.14 เปิดไฟล์ที่บันทึกไว้ในตำแหน่งที่จัดเก็บไว้ตอนต้น
- 5.3.15 จะได้ Data file information กด OK
- 5.3.16 เลือก View ที่ Manue bar หลังจากนั้นเลือก Data table เลือก Report
- 5.3.17 เลือกอุณหภูมิที่ต้องการให้แสดงผลจากจุดเริ่มต้นจนถึงจุดสิ้นสุดในช่วงการทดลองที่ต้องการวิเคราะห์
- 5.3.18 เลือกช่วงกว้างของข้อมูลของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น
- 5.3.19 กด OK โปรแกรมจะแสดง Report editor ซึ่งเป็นข้อมูลดิบ
- 5.3.20 นำข้อมูลที่ได้มาแสดงผลในรูปกราฟระหว่างอุณหภูมิกับน้ำหนัก

5.4 การวิเคราะห์หาความแรงเบสด้วยเทคนิค Hammett indicator method

การวิเคราะห์ความแรงเบส (Basic strength) ของตัวเร่งปฏิกิริยามีขั้นตอนดังนี้

- 5.4.1 เตรียมสารละลายกรดเบนโซอิกในตัวทำละลายเอทานอล ความเข้มข้น 0.02 mol/L

ปริมาตร 200 ml โดยชั่งกรดเบนโซอิก 0.488 กรัม ละลายในเอทานอลแล้วปรับปริมาตรเป็น 200 ml

5.4.2 สารละลายอินดิเคเตอร์ในเมทานอลความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก

โดยชั่งอินดิเคเตอร์ (ตารางที่ 7) 0.1 กรัม ละลายในเมทานอล 99.9 กรัม

5.4.3 นำตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 ml แล้วเติมสารละลายอินดิเคเตอร์ 10 ml นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสาร (Shaker) จนถึงจุดสมดุลที่ 2 ชั่วโมง

5.4.4 นำสารละลายผสมของตัวเร่งปฏิกิริยากับอินดิเคเตอร์ ไทเทรตหาความแรงเบสด้วยสารละลายกรดเบนโซอิกในตัวทำละลายเอทานอลความเข้มข้น 0.02 mol/L เมื่อถึงจุดสมมูล (สังเกตการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์) บันทึกปริมาตรสารละลายกรดเบนโซอิกที่ใช้เพื่อคำนวณหาปริมาณความแรงเบส (Basicity, mmol/g) โดยจะแสดงรายละเอียดการคำนวณในภาคผนวก จ

สำหรับอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์หาความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrOZnO, CaO/ZnO, SrO/ZnO, SrO/CaO, CaO, SrO และ ZnO แสดงไว้ในตารางที่ 2

ตารางที่ 3 อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์หาความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา

Hammett indicator	Basic strength (H_+)	Original color	Basicity color
phenolphthalein	9.8	Pink	Colorless
2,4-dinitroaniline	15.0	Yellow	Purple
4-nitroaniline	18.4	Yellow	Orange
4-chloroaniline	26.5	Colorless	Peach

ที่มา: Li *et al.* (2007); Yang and Xie (2007); Singh *et al.* (2008); Yan *et al.* (2009)

6. การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซ (Gas chromatography)

หลังจากผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันแล้ว เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จะถูกนำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซ โดยมีขั้นตอนและการเตรียมการดังต่อไปนี้

6.1 ชั่งเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ปริมาณ 50 มิลลิกรัมบรรจุลงในขวดเก็บสารปริมาตร 2 มิลลิลิตร

6.2 เติมนสารละลายมาตรฐานเมทิลเฮปตะดีคาโนเอต 10 มิลลิกรัมต่ออนุโมลเฮปเทน (n-heptane) มิลลิลิตรปริมาณ 1 มิลลิลิตร โดยใช้ Pipette

6.3 เขย่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้อย่างรุนแรงเพื่อให้เกิดการผสมเข้ากันอย่างดี

6.4 นำสารตัวอย่างที่เตรียมได้ไปฉีดกับเครื่องวิเคราะห์ก๊าซในปริมาณ 1 ไมโครลิตร

6.5 นำพื้นที่ใต้กราฟที่เครื่องวิเคราะห์ก๊าซประมวลผลได้มาคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester content) โดยใช้สมการที่ 35 ในการคำนวณ และหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้เทียบกับน้ำมันปาล์มดิบเริ่มต้น (Biodiesel yield) จากสมการที่ 36

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (35)$$

$$Yield(\%) = C \times \frac{W_f}{W_i} \quad (36)$$

เมื่อ	C	คือ ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
	$\sum A$	คือ พื้นที่พีค (Peak) รวมของเมทิลเอสเทอร์ตั้งแต่ C_{14} ถึง $C_{24:1}$
	A_{EI}	คือ พื้นที่พีคที่ตรงกันกับของเมทิลเฮปตะดีคาโนเอต
	C_{EI}	คือ ความเข้มข้นหน่วย มิลลิกรัม/มิลลิลิตร ของสารละลายเมทิลเฮปตะดีคาโนเอต
	V_{EI}	คือ ปริมาตรในหน่วย มิลลิลิตร ของสารละลายเมทิลเฮปตะดีคาโนเอต
	m	คือ มวลในหน่วย มิลลิกรัม ของสารตัวอย่าง
	W_i	คือ น้ำหนักของน้ำมันปาล์มดิบเริ่มต้น
	W_f	คือ น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้

7. การวิเคราะห์คุณสมบัติของไบโอดีเซล

จากคุณสมบัติที่มีความคล้ายคลึงกันมากระหว่างน้ำมันดีเซลกับไบโอดีเซลทำให้ปัจจุบันสถานีเติมน้ำมันต่างๆ ได้มีการผสมน้ำมันดีเซลกับไบโอดีเซลในอัตราส่วนต่างๆ เพื่อให้บริการแก่ผู้บริโภคอย่างแพร่หลายแล้วซึ่งไบโอดีเซลหรือ B100 ที่นำมาเจือจางกับน้ำมันดีเซลนั้นต้องมี

คุณสมบัติต่างๆ ผ่านตามมาตรฐานที่กำหนดไว้โดยพิจารณาจากคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงบางประการของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ ความหนาแน่น ความหนืด จุดหมอก จุดวาบไฟ และจุดไหลเท ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญของน้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อเทียบกับน้ำมันดีเซลปิโตรเลียม ซึ่งค่าที่ทดสอบได้ควรมีคุณสมบัติใกล้เคียงกันกับน้ำมันดีเซล ทั้งนี้ได้ทำการทดสอบคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงดังกล่าวด้วยวิธีการดังนี้

7.1 การทดสอบความถ่วงจำเพาะโดยใช้ไฮโดรมิเตอร์ (Hydrometer)

การวิเคราะห์หาค่าความถ่วงจำเพาะของของเหลวสามารถทำได้โดยใช้ไฮโดรมิเตอร์ ซึ่งแสดงในภาพที่ 1 โดยในการทดลองจะทำการจุ่มไฮโดรมิเตอร์ลงในของเหลวหรือสารตัวอย่างที่บรรจุในภาชนะทรงกระบอกและอ่านค่าความถ่วงจำเพาะจากสเกลของไฮโดรมิเตอร์ที่ลอยอยู่ได้ในสารตัวอย่างในระดับที่เหมาะสม ซึ่งค่าความถ่วงจำเพาะที่วัดได้เป็นกระบวนการวัดโดยใช้วิธี ASTM1298



ภาพที่ 1 ไฮโดรมิเตอร์ เครื่องมือทดสอบความหนาแน่น

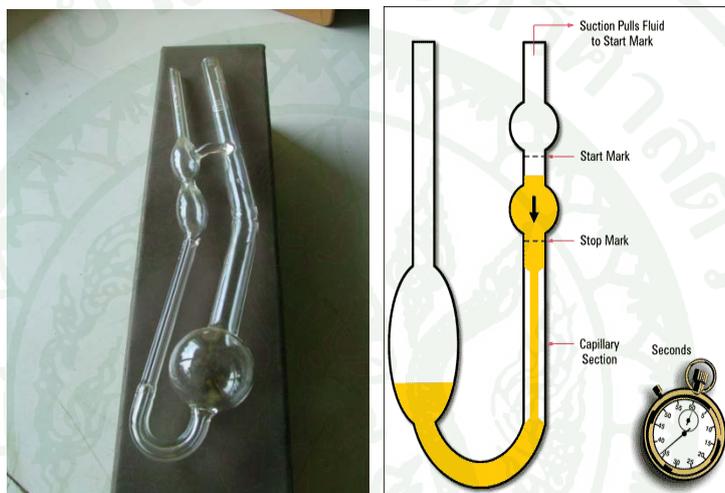
7.2 การวิเคราะห์ความหนืดโดยใช้วิสโคมิเตอร์ (Viscometer)

การวัดความหนืดของไบโอดีเซลโดยใช้วิสโคมิเตอร์สามารถทำได้โดยการวัดเวลาที่น้ำมันไหลจากจุดเริ่มต้นจนถึงจุดสิ้นสุดการจับเวลาที่กำกับไว้ในอุปกรณ์ ดังแสดงในภาพที่ 2 โดยนำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าความหนืดจากสมการที่ 37

$$V = Ct$$

(37)

- เมื่อ V คือ ความหนืดในหน่วยเซนติสโตกร
 C คือ ค่าคงที่ของวิสโคมิเตอร์ ในที่นี้เท่ากับ 0.014151
 t คือ เวลาในหน่วยวินาที



ภาพที่ 2 วิสโคมิเตอร์ เครื่องมือทดสอบความหนืด

7.3 การหาจุดหมอกควัน

จุดหมอก มีหน่วยเป็นองศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) ทำการทดสอบโดยใช้ เครื่องมือหาจุดหมอก โดยอ่านค่าอุณหภูมิแรกสุดที่น้ำมันเริ่มเป็น ไขจากเทอร์โมมิเตอร์ที่จุ่มอยู่ในหลอดแก้วซึ่งแช่อยู่ใน ถังน้ำแข็ง ดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 เครื่องมือทดสอบจุดหมอก

7.4 การหาจุดวาบไฟ

จุดวาบไฟ มีหน่วยเป็นองศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) ทำการทดสอบโดยใช้ Pensky-Martens closed flash tester ดังแสดงในภาพที่ 4 ทดลองโดยนำสารที่ต้องการหาจุดวาบไฟใส่ในถ้วยโลหะที่มีด้ามจับ หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นอย่างช้าๆ พร้อมกับจุดไฟในช่วงที่อุณหภูมิสูงขึ้นแต่ละช่วง จนได้แสงวาบขึ้นเป็นครั้งแรกและบันทึกค่าอุณหภูมิขณะนั้น



ภาพที่ 4 Pensky-Martens closed flash tester เครื่องมือทดสอบจุดวาบไฟ

7.5 การวัดค่าความเป็นกรด

การวัดค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลในหน่วย มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมของไบโอดีเซลสามารถทำได้โดยการไทเทรตหาจุดยุติระหว่างไบโอดีเซลกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร โดยมีสารละลายฟีนอล์ฟทาลินเป็นตัวชี้วัดจุดยุติซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

7.5.1 ชั่งไบโอดีเซลที่ต้องการทดสอบปริมาณ 5 กรัมในภาชนะเครื่องแก้ว

7.5.2 เติมไอโซโพรพานอลปริมาณ 50 มิลลิลิตร ผสมกับไบโอดีเซลพร้อมกับเขย่าให้เข้ากัน

7.5.3 เติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลินปริมาณ 2-3 หยด

7.5.4 เติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ในบิวเรต

7.5.5 ไหววล้างของบิวเรตให้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ไหลอย่างช้าๆ ผสมกับไบโอดีเซลที่เตรียมไว้พร้อมกับเขย่าเบาๆ

7.5.6 สังเกตการทดลองจนกระทั่งสีของระบบเปลี่ยนเป็นสีชมพูบานเย็น

7.5.7 ไขปิดวาล์วของบิวเรตทันทีหลังจากระบบเปลี่ยนสีเป็นสีชมพูบานเย็น

7.5.8 อ่านปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการหาจุดยุติและบันทึกผลการทดลอง

7.5.9 คำนวณหาค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลจากสมการที่ 38

$$TAN = \frac{56.1 \times M \times V}{m} \quad (38)$$

เมื่อ M คือ ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในหน่วย โมล/ลิตร

V คือ ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในหน่วยมิลลิลิตร

m คือ มวลในหน่วย กรัม ของไบโอดีเซลที่ใช้ในการหาจุดยุติ

ผลและวิจารณ์

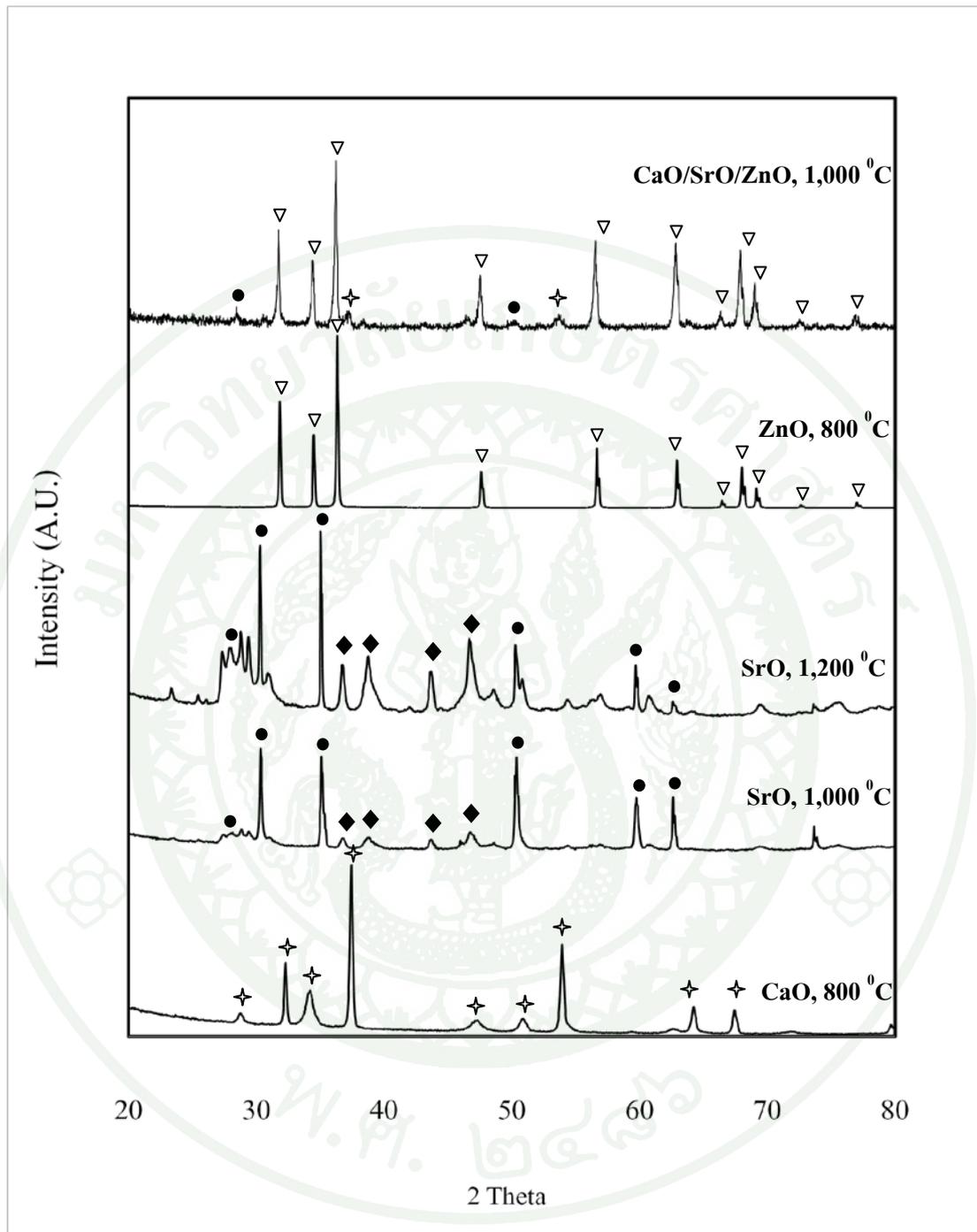
งานวิจัยนี้มุ่งเน้นพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ซึ่งถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ของเกลือไนเตรตของโลหะ Ca, Sr และ Zn ในสภาวะที่ pH เท่ากับ 7 และผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบโดยอาศัยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยลำดับแรกจะทำการศึกษาวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO โดยศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะออกไซด์ของ Ca, Sr, และ Zn เพียงหนึ่งหรือสองชนิด ภายหลังจากได้ทราบสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO แล้ว จะทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลและการศึกษาทดสอบสมบัติบางประการของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะที่เหมาะสม

1. การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้มีความเข้าใจเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น และยังให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ในการทำความเข้าใจเกี่ยวกับประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นด้วย โดยผ่านการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ XRD, DTA/TGA, SEM/EDX, XRF และ Hammett indicator

1.1 การวิเคราะห์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction)

เทคนิคนี้ใช้ตรวจสอบองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO, SrO และ ZnO ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงเปรียบเทียบดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 การวิเคราะห์ผลึกสารประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ด้วยเครื่อง XRD เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะเดี่ยวแต่ละชนิด (สัญลักษณ์ + = CaO, • = SrO, ▽ = ZnO, ◆ = Sr(OH)₂)

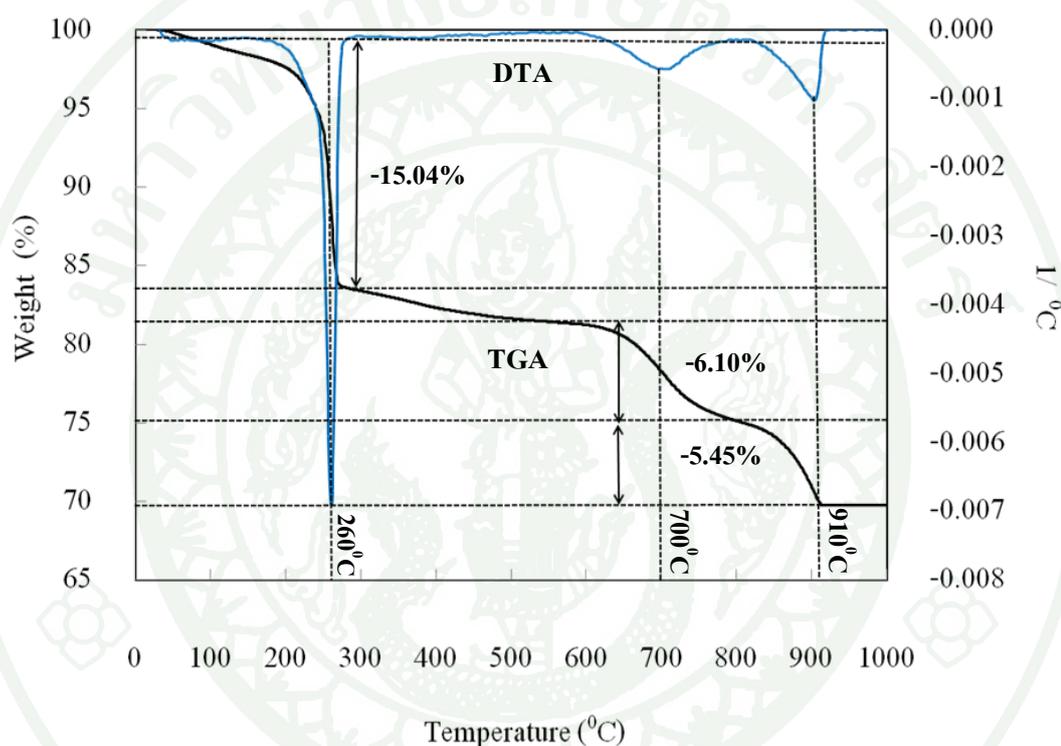
ภาพที่ 5 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ทั้ง 4 ชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO มีผลึกของสารประกอบ SrO, CaO และ ZnO ที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะ คือ CaO และ SrO ซึ่งคาดว่าเป็นตำแหน่งเบสว่องไว (Active basic species) สำหรับการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบกับ เมทานอลเพื่อผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ไม่มีองค์ประกอบของสารประกอบ CaCO_3 และ SrCO_3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากระบวนการเผาสารประกอบคาร์บอเนตของโลหะ Ca, Sr และ Zn ที่อุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียส สามารถทำให้ของเกลือคาร์บอเนตของโลหะ Ca, Sr และ Zn สลายตัวกลายเป็นโลหะออกไซด์ได้ทั้งหมด

ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO พบผลึกของสารประกอบแคลเซียมออกไซด์ โดยพีคของแคลเซียมออกไซด์ (CaO) เกิดที่ตำแหน่ง $2\theta = 28.78, 32.26, 34.22, 37.43, 47.27, 50.89, 53.97, 64.29$ และ 67.52 ไม่พบสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสแล้ว จะทำให้ตะกอน CaCO_3 เปลี่ยนเป็น CaO ได้สมบูรณ์จากการวิเคราะห์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา SrO ที่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ SrO ที่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส พบพีคของสตรอนเทียมออกไซด์ (SrO) เกิดที่ตำแหน่ง $2\theta = 35.32, 37.31, 50.54, 53.89, 60.07$ และ 63.04 อย่างไรก็ตามปรากฏพีคสตรอนเทียมไฮดรอกไซด์ (Sr(OH)_2) เกิดที่ตำแหน่ง $2\theta = 36.63, 38.62, 43.66$ และ 46.66 เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Yoosuk *et al.* (2010) ที่ได้ตรวจสอบองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Sr/MgO ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งพบสตรอนเทียมไฮดรอกไซด์ (Sr(OH)_2) เกิดที่ตำแหน่ง $2\theta = 36.6, 38.6, 38.6, 43.6$ และ 46.8 มีรายงานว่า SrO สามารถปฏิกิริยาอย่างรุนแรงกับอากาศและความชื้นทำให้เกิดสตรอนเทียมไฮดรอกไซด์ (Yan *et al.* 2008) สำหรับ ZnO พบผลึกของสารประกอบสังกะสีออกไซด์ โดยพีคของสังกะสีออกไซด์ (ZnO) เกิดที่ตำแหน่ง $2\theta = 31.84, 34.50, 36.34, 47.65, 56.73, 63.02, 66.54, 68.12, 69.26, 72.76$ และ 77.16

1.2 การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค DTA/TGA

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Cocoprecipitation) ของเกลือไนเตรตของโลหะ 3 ชนิดได้แก่ Ca, Sr และ Zn ได้ตะกอนเป็นสารประกอบคาร์บอเนตซึ่ง จำเป็นต้องผ่านกระบวนการเผาด้วยความร้อนสูงเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ ที่ไม่

ต้องการ เพื่อเปลี่ยนรูปของเกลือคาร์บอเนตของโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ CaO/SrO/ZnO โดยทั่วไปแล้วการเลือกอุณหภูมิในการเผาขึ้นกับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นในการเลือกใช้อุณหภูมิในการเผาให้เหมาะสม จึงจำเป็นต้องศึกษาถึงอุณหภูมิในการเผาเพื่อทราบถึงช่วงของการดูดความร้อนเพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเกลือของโลหะให้อยู่ในรูปออกไซด์ของโลหะ



ภาพที่ 6 การสลายตัวเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ด้วยเทคนิค DTA/TGA

จากภาพที่ 6 แสดงถึงผลของการสลายตัวจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO โดยจากการวิเคราะห์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีสูญเสียมวลในช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดความชื้นที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของ ZnCO_3 เป็น ZnO ดังสมการที่ 13 โดยระบบเกิดการสูญเสียมวลออกจากระบบส่วนใหญ่ร้อยละ 15.04 (เกิด ZnO 0.12 โมล) และที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของ CaCO_3 เป็น CaO ดังสมการที่ 14 โดยระบบเกิดการสูญเสียมวลออกจากระบบร้อยละ 6.10 (เกิด

CaO 0.061 โมล) และที่อุณหภูมิ 910 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของ SrCO₃ เป็น SrO ดังสมการที่ 15 โดยระบบเกิดการสูญเสียมวลออกจากระบบร้อยละ 5.45 (เกิด SrO 0.037 โมล) และที่อุณหภูมิสูงกว่า 910 องศาเซลเซียส จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงของมวลสาร แสดงให้เห็นว่าสารประกอบสตรอนเทียมคาร์บอเนตถูกเปลี่ยนเป็นสตรอนเทียมออกไซด์



ผลของการสลายตัวจากความร้อนทั้งหมดได้ สอดคล้องกับ Ngamcharussrivichai *et al.* (2008) ที่ได้ทำการวิเคราะห์ DTA/TGA ของ CaO/ZnO เปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน ซึ่งพบว่าสารประกอบซิงค์คาร์บอเนตสามารถสลายตัวเป็น ZnO ที่อุณหภูมิ 254 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับการสลายตัวของสารมาตรฐาน ZnCO₃ ที่อุณหภูมิ 237 องศาเซลเซียส (Sawada *et al.*, 1996) และสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตสลายตัวเป็น CaO ที่อุณหภูมิ 678 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับการสลายตัวของสารมาตรฐาน CaCO₃ ที่อุณหภูมิ 785 องศาเซลเซียส (Kouzu *et al.* 2008) และยังพบเช่นเดียวกันว่า เมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของ Zn ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยทำให้การสลายตัวของสลายตัวแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดที่อุณหภูมิต่ำลง นอกจากนี้การสลายตัวของซิงค์คาร์บอเนตเกิดที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งจากลักษณะดังกล่าวน่าจะส่งผลต่อการสลายตัวของสตรอนเทียมคาร์บอเนต ที่เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำลง และการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีองค์ประกอบ 3 ตัว จะทำให้เกิดอันตรกิริยา (Interaction) แตกต่างจากพฤติกรรมสลายตัวของสารบริสุทธิ์

1.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ด้วยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence Spectrometry: XRF)

การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ด้วยเทคนิค XRF สามารถยืนยันปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมล Ca/Sr/Zn จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากเทคนิค XRF โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการ

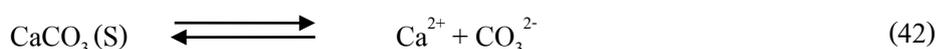
วิเคราะห์ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของโลหะ Ca, Sr และ Zn ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่เตรียมใหม่ (Fresh catalyst) แสดงผลในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

Catalyst	Ca/Sr/Zn atomic ratio in the synthesis mixture	Ca/Sr/Zn atomic ratio in the final catalyst determined by XRF spectroscopy
Fresh CaO/SrO/ZnO	0.25:0.20:1	0.13:0.37:1

จากตารางที่ 4 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO มีค่าอัตราส่วนโดยโมลของ Ca/Sr/Zn ได้จากเทคนิค XRF เท่ากับ 0.13:0.37:1 ซึ่งมีค่าแตกต่างจากค่าการทดลองที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca/Sr/Zn เป็น 0.25:0.20:1 เนื่องจาก ซิงค์ไอออน (Zn^{2+}) สตรอนเทียมไอออน (Sr^{2+}) และแคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) สามารถตกตะกอนได้ในสารละลายที่ pH ต่างกัน เนื่องจากซิงค์ไอออน (Zn^{2+}) สามารถตกตะกอนเป็น $ZnCO_3$ ที่ pH 8.25 (Dvorák and Jandová, 2006; Taufiq-Yap *et al.*, 2011) แคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) สามารถตกตะกอนที่ pH 8.55 (Dvorák and Jandová, 2006; Taufiq-Yap *et al.*, 2011) ส่วนสตรอนเทียมไอออน (Sr^{2+}) สามารถตกตะกอนเป็น $SrCO_3$ ที่ pH 9.75 (Wen and Yun, 2000; Chuangeng *et al.*, 2005) นอกจากนี้ยังพบว่าไม่มีธาตุ K ตกค้างอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วยซึ่งแสดงให้เห็นว่าในขั้นตอนการล้างตะกอนคาร์บอนेटไม่มี K ตกค้าง (โดย K_2CO_3 เป็นสารตกตะกอน) และจากรายงานค่าคงที่การละลาย (K_{sp}) ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสของตะกอนคาร์บอนेटของแคลเซียม สตรอนเทียม และซิงค์ พบว่า $CaCO_3$ มีค่าเท่ากับ 8.7×10^{-9} (ศิริรัตน์, 2553) $SrCO_3$ มีค่าเท่ากับ 1.6×10^{-9} (ศิริรัตน์, 2553) และ $ZnCO_3$ มีค่าเท่ากับ 1.46×10^{-10} (Lide, 1999) โดยค่า K_{sp} เป็นค่าคงที่สมดุลของสารละลายเกลือที่ละลายน้ำได้น้อย จะบอกความสามารถในการละลายของสารในตัวทำละลาย (ศิริรัตน์, 2553) ซึ่งถ้า K_{sp} มีค่าต่ำ แสดงว่าเกลือละลายได้ไม่ดี ทั้งนี้สามารถพิจารณาสมดุลการละลายของตะกอนคาร์บอนेटของแคลเซียม สตรอนเทียม และซิงค์ ดังแสดงในสมการที่ (42-47)

สมดุลการละลายของตะกอน $CaCO_3$ ในสมการที่ (42-43)



ค่าคงที่สมดุลของการละลายของตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต มีดังนี้ (จุฑามาศ, 2548)

$$K_{sp}[\text{CaCO}_3] = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}], K_{sp} = 8.7 \times 10^{-9} \quad (43)$$

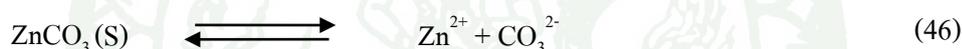
สมดุลการละลายของตะกอนสตรอนเทียมคาร์บอเนต ในสมการที่ (44-45)



ค่าคงที่สมดุลของการละลายของตะกอนสตรอนเทียมคาร์บอเนต มีดังนี้

$$K_{sp}[\text{SrCO}_3] = [\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}], K_{sp} = 1.6 \times 10^{-9} \quad (45)$$

สมดุลการละลายของตะกอนซิงค์คาร์บอเนต ในสมการที่ (46-47)



ค่าคงที่สมดุลของการละลายของตะกอนซิงค์คาร์บอเนต มีดังนี้

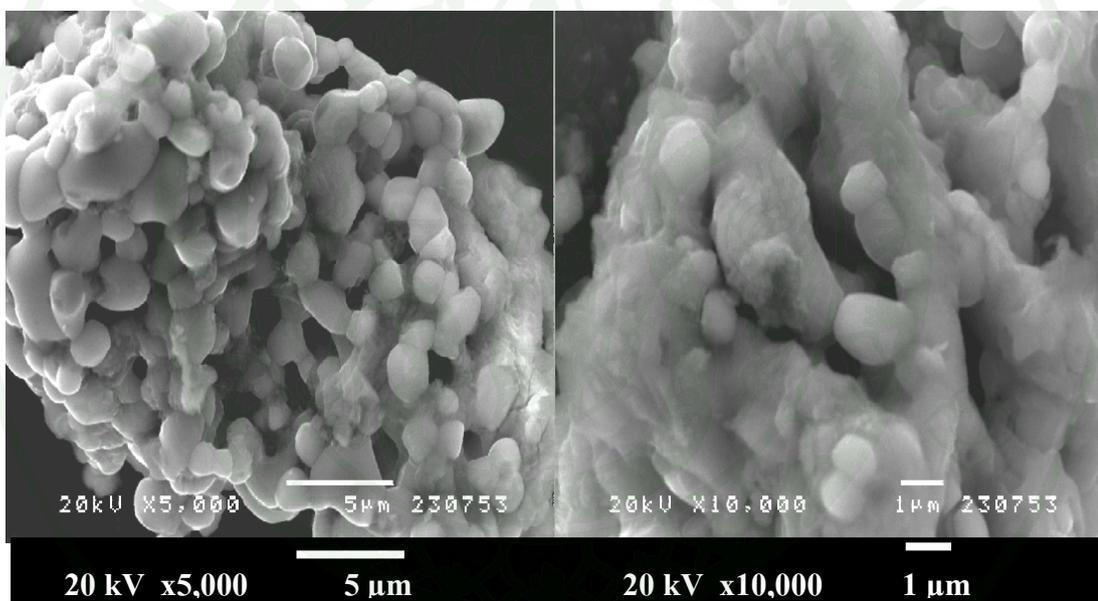
$$K_{sp}[\text{ZnCO}_3] = [\text{Zn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}], K_{sp} = 1.46 \times 10^{-10} \quad (47)$$

จากการพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่า K_{sp} กับ ความเข้มข้นของโลหะและคาร์บอเนต ไอออนที่อยู่ในสารละลายในสภาวะสมดุลกับตะกอนโลหะคาร์บอเนต จะพบว่าตะกอนโลหะคาร์บอเนตทั้ง 3 ชนิด มีค่า K_{sp} ต่ำ แสดงว่ามีความสามารถในการละลายต่ำ ซึ่งทำให้ทราบว่าเมื่อเกิดปฏิกิริยาการตะกอนระหว่างเกลือไนเตรตของโลหะ กับ โพลีฟอสเฟตเชื่อมคาร์บอเนต จะได้ตะกอนของโลหะคาร์บอเนตที่มีการละลายต่ำ แต่ปริมาณตะกอนที่ได้ จะขึ้นอยู่กับปริมาณคาร์บอเนต ไอออน หรือ pH ในการตกตะกอนนั่นเอง

1.4 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ด้วย SEM/EDX

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (Morphology) และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5,000 และ 1,000 เท่า ด้วยเครื่อง SEM แสดงผลในภาพที่ 7

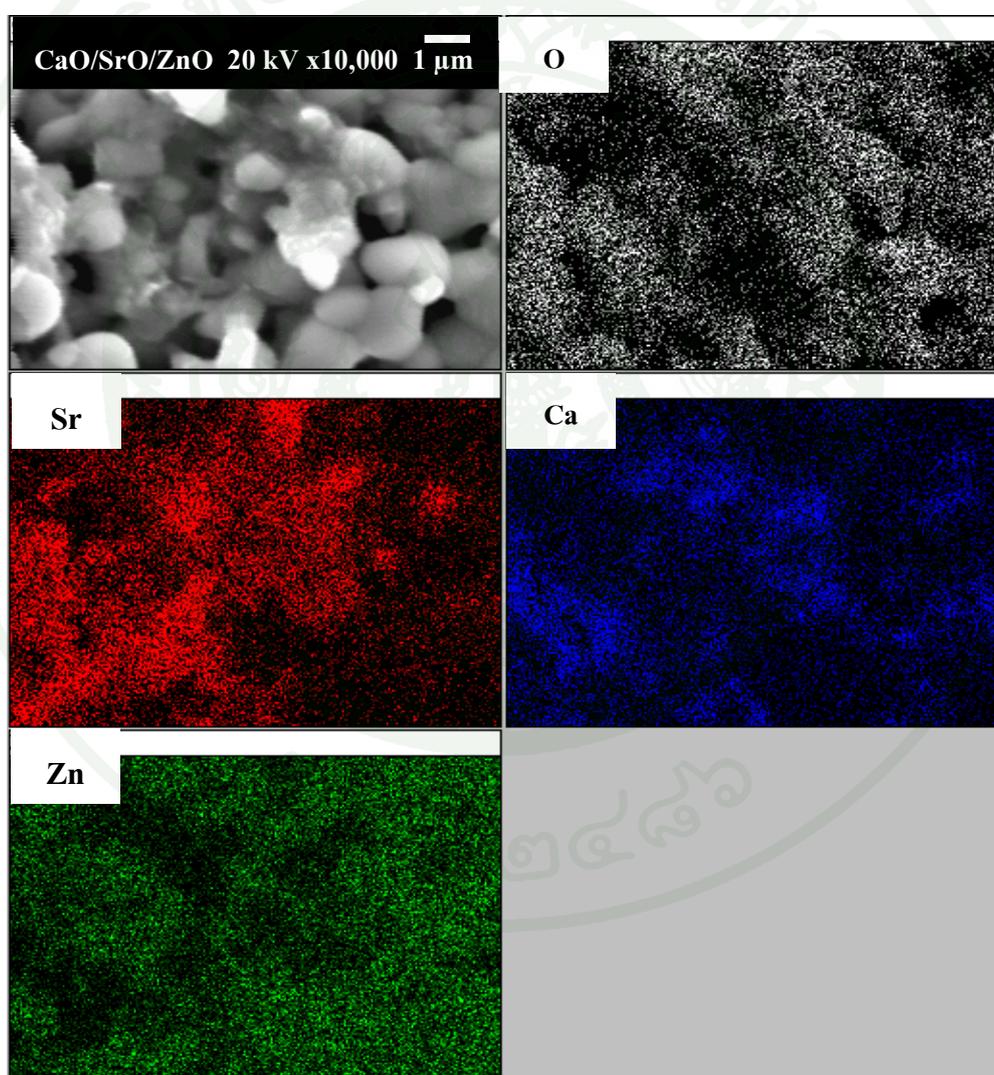
จากภาพที่ 7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO มีขนาดอนุภาคประมาณ 1-2 ไมครอน โดยอนุภาคมีลักษณะทรงกลมหลอมรวมกัน แต่อย่างไรก็ตาม CaO/SrO/ZnO ยังคงมีช่องว่างระหว่างอนุภาค ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวเพียงภายนอกเท่านั้น



ภาพที่ 7 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวดัเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่กำลังขยาย 5,000 และ 1,000 เท่า ด้วยเครื่อง SEM

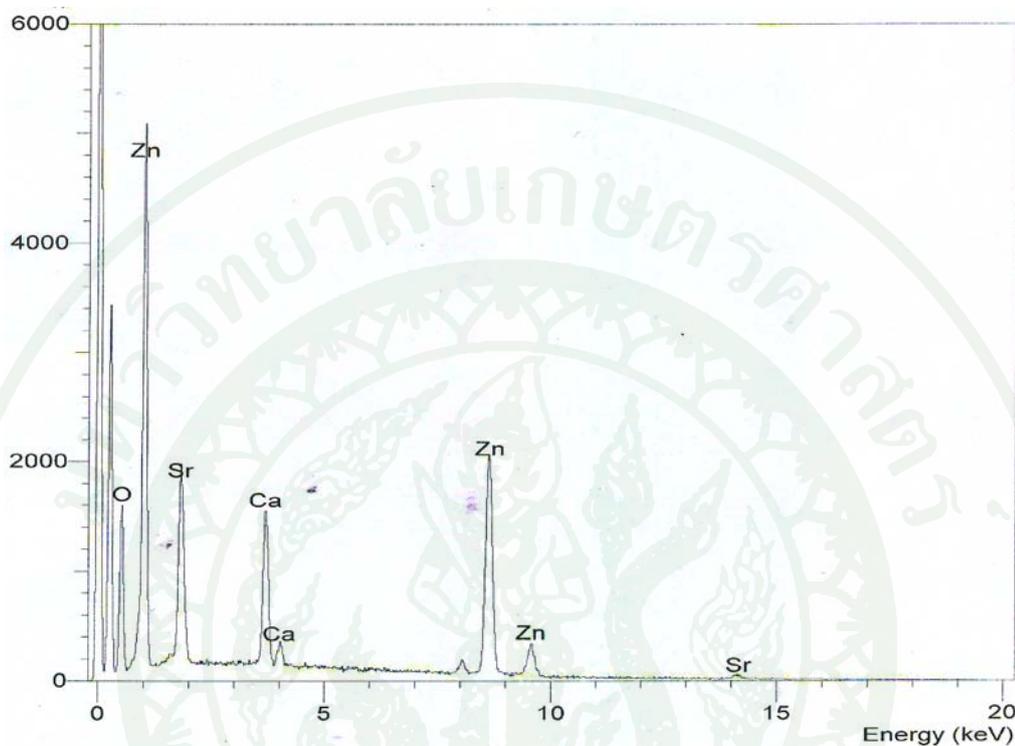
จากภาพที่ 7 แสดงผลการกระจายตัวของธาตุ (Elemental mapping) ของ CaO/SrO/ZnO ซึ่งพบธาตุ Ca, Sr, Zn และ O มีการกระจายที่แตกต่างกันชัดเจน โดยที่ Zn มีการกระจายตัวที่หนาแน่นกว่า เนื่องจากงานวิจัยนี้ใช้ Zn เป็นองค์ประกอบหลักที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามสัดส่วน CaO/SrO/ZnO เท่ากับ 0.25:0.20:1 และจากภาพที่ 8 จะพบการกระจายตัวของ Ca และ Sr ที่แตกต่างกัน โดย Ca มีการกระจายตัวที่บางเบากว่า Sr ซึ่งโลหะทั้งสองจะเป็นตำแหน่งเบสที่ว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO สำหรับสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบกับเมทานอล จาก

งานวิจัยของ Yoosuk *et al.* (2010) ที่ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา SrO/MgO ด้วยวิธีการฝังตัวแบบแห้ง (Incipient wetness impregnation) โดยเติม $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ลงบนโลหะออกไซด์ MgO และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600°C จะทำให้ SrO/MgO ที่มีการกระจายตัวของตำแหน่งเบสที่ว่องไว และพบความแรงเบสสูงเพิ่มขึ้น เนื่องจากการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (Solid phase reaction) ระหว่างโลหะออกไซด์ MgO กับเกลือไนเตรตของโลหะสตรอนเทียม ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความแรงเบสสูงขึ้น ส่งผลมีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโอเลอินกับเมทานอล



ภาพที่ 8 ภาพถ่ายแสดงการกระจายตัวของธาตุ (Elemental mapping) ของ Ca, Sr, Zn และ O เปรียบเทียบกับภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO

การวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ด้วยเครื่อง EDX ในภาพที่ 9



ภาพที่ 9 การวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ด้วยเครื่อง EDX

จากภาพที่ 9 พบโลหะ Ca, Sr และ Zn ที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO จึงเป็นการยืนยันโลหะที่เป็นธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้

1.5 การวิเคราะห์พื้นผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ พื้นผิว ขนาดของรูพรุน และปริมาตรรูพรุน ด้วยเครื่อง High speed gas analyzer รุ่น Nova 1200 ของบริษัท Quantachrome ซึ่งค่าพื้นที่ผิวทั้งหมด (Total surface area) จะถูกคำนวณให้โดยอัตโนมัติ ดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalysts	Calcination temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Surface area (m^2/g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm^3/g)
$\text{CaO}/\text{SrO}/\text{ZnO}^{\text{a}}$	1,000, 5h	2.0	84.2	4.3×10^{-2}
$\text{CaO}/\text{ZnO}^{\text{a}}$	1,000, 5h	0.2	77.4	3.9×10^{-3}
$\text{SrO}/\text{ZnO}^{\text{a}}$	1,000, 5h	0.03	282.9	2.3×10^{-2}
$\text{CaO}/\text{SrO}^{\text{a}}$	1,000, 5h	3.1	49.0	3.8×10^{-2}
CaO^{a}	800, 5h	5.4	N/A	N/A
ZnO^{a}	800, 5h	3.2	N/A	N/A
SrO^{a}	1,200, 5h	0.9	N/A	N/A
ZnO^{b} (Alba-Rubio <i>et al.</i> , 2010)	400, 1.5h	24.1	N/A	N/A
ZnO^{b} (Taufiq-Yap <i>et al.</i> , 2011)	800, 6h	4.9	N/A	N/A
ZnO^{b} (Lew <i>et al.</i> , 1996)	1,000, 1h	0.68	N/A	N/A
CaO^{d} (Huaping <i>et al.</i> , 2006)	1,100, 1.5h	2	N/A	N/A
SrO^{e} (Liu <i>et al.</i> , 2007)	1,200, 5h	1.05	N/A	N/A
$\text{CaO}/\text{ZnO}^{\text{a}}$ (Taufiq-Yap <i>et al.</i> , 2011)	800, 6h	9.8	N/A	N/A
$\text{CaO}/\text{ZnO}^{\text{c}}$ (Alba-Rubio <i>et al.</i> , 2010)	400, 1.5h	7	N/A	N/A

^a Co-precipitation method

^b Precipitation method

^c Impregnation method

^d Commercial catalyst

^c Calcination method

จากตารางที่ 5 แสดงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม 2 ชนิด และโลหะออกไซด์เดี่ยว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูง จะทำให้มีพื้นที่ผิวดำ และมีรูพรุนขนาดใหญ่ เนื่องจากการซินเทอริง (Sintering) ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีเดียวกัน เช่น งานวิจัยของ Taufiq-Yap *et al.* (2011) ที่พบว่า ZnO ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 4.9 ตารางเมตร/กรัม และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผา ZnO (Lew *et al.*, 1996) เป็น 1,000 °C ใช้เวลา 1 ชั่วโมง จะทำให้ผิวลดลงเป็น 0.68 ตารางเมตร/กรัม และจากงานวิจัยของ Huaping *et al.* (2006) ที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงถึง 1,100 องศาเซลเซียส จะทำให้พื้นที่ผิวลดลงเป็น 2.0 ตารางเมตร/กรัม ซึ่งเป็นผลจากการซินเทอริงเช่นเดียวกัน ดังนั้น จึงคาดว่าสาเหตุที่ทำให้โลหะออกไซด์ผสม 3 ชนิด โลหะออกไซด์ผสม 2 ชนิด และโลหะออกไซด์เดี่ยวในงานวิจัยนี้ มีพื้นที่ผิวดำ น่าจะเกิดจากการซินเทอริง

1.6 การวิเคราะห์ความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Hammett indicator method

การวิเคราะห์ความแรงเบส (Basic strength, H_-) และจำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไว (Basicity, mmol/g) ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Hammett indicator จะอาศัยการไทเทรตด้วยสารละลายกรดเบนโซอิกในตัวทำละลายเอทานอลที่มีความเข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตร (mol/L) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะใช้สารละลายอินดิเคเตอร์ในเมทานอลความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยอาศัยการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ที่จุดสมมูล สำหรับอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ความแรงเบส ได้แก่ Phenolphthalein สำหรับ (H_-) = 9.8 ซึ่งมีการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ที่จุดสมมูลจากสีม่วงเป็นไม่มีสี และ 2,4-Dinitroaniline สำหรับ (H_-) = 15.0 ซึ่งมีการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ที่จุดสมมูลจากสีเหลืองเป็นสีม่วง ซึ่งถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความแรงเบสสูงกว่าช่วงความแรงเบสที่วัด จะทำให้เกิดการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ (Li *et al.*, 2007) สำหรับจำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไว (basicity) จะแสดงจำนวนตำแหน่งเบสว่องไวเทียบกับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (mmol/g) สำหรับการวิเคราะห์ความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO, CaO/ZnO, SrO/ZnO, CaO/SrO, CaO, SrO, ZnO จะแสดงผลในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Hammett indicator method

Catalysts	Calcination temperature ($^{\circ}\text{C}$)	$9.8 < (H_-) < 15.0$ Basicity (mmol/g)
CaO/SrO/ZnO	1,000	1.500
CaO/ZnO	1,000	0.972
SrO/ZnO	1,000	0.196
CaO/SrO	1,000	10.141
CaO	800	1.971
SrO	1,200	16.312
ZnO	800	-

จากตารางที่ 6 แสดงผลการวิเคราะห์ความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคนี้ พบว่า จำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Basicity, mmol/g) ของโลหะออกไซด์ผสม 3 ชนิด CaO/SrO/ZnO มีค่าต่ำโลหะออกไซด์เดี่ยว เช่น CaO และ SrO

ความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา (Basic strength, H_-) จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการแคลไซน์ ซึ่งจะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิ ดังนั้นการเลือกอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงเบสในช่วงที่ต้องการ สำหรับจำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Basicity, mmol/g) จะขึ้นอยู่กับปริมาณโลหะที่มีความเป็นเบสสูงที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะแปรผันโดยตรงกับปริมาณตำแหน่งเบสว่องไว ทั้งนี้ยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการแคลไซน์อีกด้วย จำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

รายงานวิจัยของ Yang and Xie, 2007 ที่ได้ศึกษาอุณหภูมิในการแคลไซน์ และปริมาณ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ที่เติมลงบน ZnO การศึกษาอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ 400, 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส โดยควบคุมปริมาณการเติม $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ บน ZnO เท่ากับ 2.5 มิลลิโมล/กรัม พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ จะมีความแรงเบสอยู่ในช่วงเดียวกันคือ $7.2 < (H_-) < 9.8$, $9.8 < (H_-) < 15.0$ และ $15.0 < (H_-) < 18.4$ แต่จำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไว จะแปรผันโดยตรง

กับอุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไวสูงสุดเท่ากับ 10.5 mmol/g ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แต่อย่างไรก็ตาม การเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์สูงกว่า 600 °C จะทำให้จำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไวลดลง การศึกษาปริมาณ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ที่เติมบน ZnO ทดลองที่ปริมาณ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 และ 3.5 มิลลิโมล/กรัม โดยควบคุมการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความแรงเบสอยู่ในช่วงเดียวกันคือ $7.2 < (H_-) < 9.8$, $9.8 < (H_-) < 15.0$ และ $15.0 < (H_-) < 18.4$ แต่ปริมาณ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ที่เติมบน ZnO จะมีผลโดยตรงต่อจำนวนตำแหน่งเบสว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบที่ปริมาณ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 2.5 มิลลิโมล/กรัม จะทำให้ได้จำนวนตำแหน่งเบสว่องไวสูงสุดเท่ากับ 10.5 mmol/g ทั้งนี้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ขึ้นกับความแรงเบส (Basic strength) เพียงอย่างเดียวแต่ยังขึ้นกับจำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไว (Basicity)

ความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว พบว่าความแรงเบสมีค่าลดลงตามลำดับดังนี้ $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ ตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Liu *et al.* (2007) ที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SrO มีความแรงเบส $(H_-) = 26.5$ ซึ่งถือว่ามีความแรงเบสสูงสุด ทำให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง ทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 95 ในขณะที่งานวิจัยของ Kawachima *et al.* (2009) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO มีความแรงเบส ในช่วง $10.0 < (H_-) < 11.1$ เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 90 และจากงานวิจัย Fraile *et al.* (2009) พบว่า MgO มีความแรงเบสในช่วง $(H_-) < 8.0$ เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยา พบว่าให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์น้อยกว่า 5 และจากงานวิจัยของ Singh and Fernando (2008) พบว่า ZnO มีความว่องไวต่ำ โดยมีความแรงเบสในช่วง $6.8 < (H_-) < 8.2$ เมื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ไม่เกิดผลิตภัณฑ์

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (Supported metal) มีรายงานความแรงเบสดังต่อไปนี้เช่น งานวิจัยของ Xie *et al.* (2007) ได้วิเคราะห์ความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา Li/ZnO, Na/ZnO, K/ZnO, Na/ZrO₂ และ K/ZrO₂ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีความแรงเบสในช่วงช่วงเดียวกันคือ $15.0 < (H_-) < 18.4$ ถึงแม้จะมีความแรงเบสช่วงเดียวกัน ยังพบมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแตกต่างกัน ซึ่งภายหลังจากการทำปฏิกิริยา พบว่า Li/ZnO ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 95.2 ในขณะที่ Na/ZnO มีความว่องไวต่ำ ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์เพียงร้อยละ 8.8 ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อาจจะมีความแรงเบสช่วงเดียวกัน แต่ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yang and Xie, 2007 ที่ได้วิเคราะห์ความแรงเบสของ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnO}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnO}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Al_2O_3 และ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{ZrO}_2$ โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีความแรงเบสช่วงเดียวกันคือ $15.0 < (H_-) < 18.4$ แต่อย่างไรก็ตาม $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnO}$ และ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnO}$ มีความว่องไวสูง ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์มากกว่าร้อยละ 90

รายงานประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม 2 ชนิด มักจะเกี่ยวข้องกับ การเกิดอันตรกิริยา (interaction) ที่รุนแรงระหว่างคู่โลหะออกไซด์ผสม เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/ZnO (Taufiq-Yap *et al.*, 2011) ที่พบว่าคู่โลหะออกไซด์ $\text{CaO}-\text{ZnO}$ จะมีความแรงเบสเกิดขึ้น โดย ZnO มีส่วนช่วยทำให้การถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากโลหะ ZnO ที่เป็นตัวรองรับไปยังโลหะ CaO สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{ZnO}-\text{La}_2\text{O}_3$ (Yan *et al.*, 2009) พบว่าเกิดอันตรกิริยา (interaction) ที่รุนแรงระหว่าง ZnO และ La_2O_3 ทำให้โลหะออกไซด์ผสม 2 ชนิด มีความแรงเบสสูงกว่า ZnO และตัวเร่งปฏิกิริยา Sr/MgO (Yoosuk *et al.*, 2010) ที่ได้ตรวจสอบความแรงเบสด้วยเทคนิค CO_2 -TPD พบว่า ตำแหน่งเบสที่ว่องไว เกี่ยวข้องกับอ็อกซิเจนของออกซิเจน (O^{2-}) ของ SrO บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา SrO/MgO

รายงานความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของ Sr ไปใช้ในเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซล ดังแสดงในตารางที่ 7

จากตารางที่ 7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SrO มีความแรงเบสสูงโดยอยู่ในช่วง $(H_-) = 26.5$ ทำให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง เช่น งานวิจัยของ Liu *et al.* (2007) ที่ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SrO ซึ่งมีความแรงของความเป็นเบส (H_-) เท่ากับ 26.5 โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้จากการเผาสารประกอบ SrCO_3 ในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงเพื่อเปลี่ยนรูปไปเป็น SrO และจากการทดลองพบว่าใช้ปริมาณ SrO ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก สกัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 12 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที สามารถสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ได้สูงสุด 95 เปอร์เซ็นต์ และจากรายงานของ Yan *et al.* (2008) ที่ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเรพกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SrO ที่ผ่านการเผาเพื่อกำจัดความชื้นที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าใช้ปริมาณ SrO ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลเมทานอล 18 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 64.5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3.5 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ได้ร้อยละ 60

ตารางที่ 7 รายงานความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของ Sr ไปใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

Conditions	Sr(NO ₃) ₂ /ZnO	Sr/MgO	SrO	SrO
Preparation method	Impregnation and calcination at 600 °C	Impregnation	SrCO ₃ calcination at 1,200 °C, 5 h	Sr(NO ₃) ₂ calcination at 700 °C, 2 h
Sr on catalysts	14.5	14.5	100	100
Catalyst amount (%)	5.0	5.0	2.0	10.0
Basic strength (H ₊)	7.2 < (H ₊) < 9.8 9.8 < (H ₊) < 15.0 15.0 < (H ₊) < 18.4	N/A	(H ₊) = 26.5	N/A
Basicity (mmol/g)	2.8 (7.2 < (H ₊) < 9.8) 6.5 (9.8 < (H ₊) < 15.0) 1.0 (15.0 < (H ₊) < 18.4)	N/A	N/A	N/A
Methanol: oil molar ratio	9:1	9:1	9:1	18:1
Reaction temperature (°C)	65	60	65	64.5
Reaction time (h)	5.0	0.5	0.5	3.5
ME content (%)	92	97	95	60
Reference	Yang and Xie (2007)	Yoosuk <i>et al.</i> (2010)	Liu <i>et al.</i> (2007)	Yan <i>et al.</i> (2008)

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล จะมีรายงานความแรงเบส ซึ่งได้แสดงในตารางที่ 8

ตารางที่ 8 รายงานความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ไปใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

Conditions	CaO	CaO	CaO
Preparation method	Commercial catalyst (99.9% purity, Wako Pure Chemicals Industries)	Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ calcination at 700 °C, 2 h	Commercial catalyst (99.9% purity, Sigma Aldrich)
Ca on catalysts	100	100	100
Catalyst amount (%)	0.1 g	10.0	2 g
Basic strength (H_{-})	10.0 < (H_{-}) < 11.1	N/A	10.0 < (H_{-}) < 11.1
Methanol: oil molar ratio	3.9 g methanol (15.0 g oil)	18:1	7:1
Reaction temperature (°C)	60	64.5	75-225
Reaction time (h)	3	3.5	2
ME content (%)	90	58	> 45 (75 °C)
Reference	Kawashima <i>et al.</i> (2009)	Yan <i>et al.</i> (2008)	Singh and Fernando (2008)

ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีความแรงเบสในช่วง $9.8 < (H_{-}) < 15.0$ โดยจากการไทเทรตด้วยเทคนิคนี้ พบว่าการทดสอบความแรงเบสของ CaO ในช่วง $(H_{-}) = 9.8$ จะใช้ Phenolphthalein เป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งพบว่าที่จุดสมมูล มีการเปลี่ยนสี (จากสีม่วงเปลี่ยนเป็นไม่มีสี) แต่สำหรับการทดสอบความแรงเบสในช่วง $(H_{-}) = 15.0$ ที่ใช้ 2,4-Dinitroaniline เป็นอินดิเคเตอร์ พบว่าที่จุดสมมูลไม่มีการเปลี่ยนสี (จากสีเหลืองเป็นสีม่วง) แสดงว่า CaO มีความแรงเบสในช่วง $9.8 < (H_{-}) < 15.0$ เมื่อเปรียบเทียบกับรายงานความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ในตารางที่ 17 พบว่าให้ผลการทดสอบความแรงเบสอยู่ในช่วงเดียว เช่น รายงานของ Kawashima *et al.* (2009) ที่พบว่า CaO (99.9% purity, Wako Pure Chemicals Industries) หลังจากถูกทดสอบความแรงเบสด้วยเทคนิค Hammett indicator มีความแรงเบสช่วงเดียว คือ $10.0 < (H_{-}) < 11.1$ และงานวิจัยของ Singh and Fernando (2008) พบว่า CaO (99.9% purity, Sigma Aldrich) มีความแรงเบสในช่วง $10.0 < (H_{-}) < 11.1$

รายงานความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO ไปใช้ในเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซล ดังแสดงในตารางที่ 9

ตารางที่ 9 รายงานความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO ไปใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

Conditions	ZnO	ZnO
Preparation method	Commercial catalyst (99.9% purity, Sigma Aldrich)	Precipitation
Zn on catalysts	100	100
Catalyst amount (%)	2 g	1.3
Basic strength (H_-)	$6.8 < (H_-) < 8.2$	N/A
Methanol: oil molar ratio	30 ml methanol: 100 ml oil	12:1
Reaction temperature ($^{\circ}C$)	75 - 225	60
Reaction time (h)	2	2
ME content (%)	< 5 ($75^{\circ}C$), 50 ($150^{\circ}C$)	no reaction
Reference	Singh and Fernando (2008)	Alba-Rubio <i>et al.</i> (2010)

สำหรับความแรงเบสของ ZnO พบว่าจากการทดสอบความแรงเบสด้วยเทคนิคนี้ ที่จุดสมมูลของการไทเทรตไม่มีการเปลี่ยนสี แสดงว่า ZnO มีความแรงเบสต่ำ อยู่ในช่วง (H_-) < 9.8 เมื่อเปรียบเทียบกับรายงานความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO ไปใช้ในการผลิตไบโอดีเซลในตารางที่ 18 พบว่าสอดคล้องกับงานวิจัยของ Singh and Fernando (2008) ที่พบว่า ZnO (ความบริสุทธิ์ 99.9%, Sigma Aldrich, St. Louis) มีความแรงเบสในช่วง $6.8 < (H_-) < 8.2$

2. การทดสอบปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล

การทดสอบปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ อิทธิพลของปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สัดส่วนโมลของเมทานอลกับน้ำมัน เวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา วิธีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วไปใช้ซ้ำ และประสิทธิภาพในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ซ้ำ ซึ่งจะแสดงผลการทดลองในรูปแบบแนวโน้มของปริมาณร้อยละขององค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ (Methyl ester

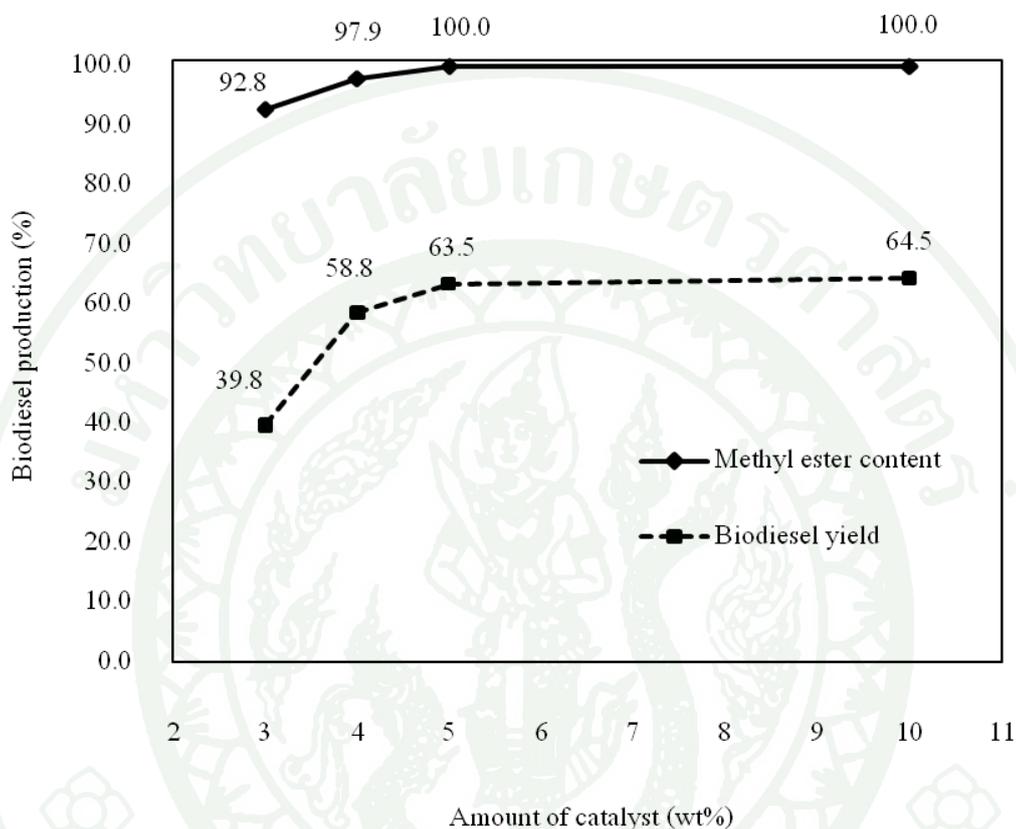
content, %FAME) และปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้เทียบจากมวลของน้ำมันปาล์มดิบเริ่มต้นที่ใช้ (Biodiesel yield)

2.2 อิทธิพลของปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบ จะต้องศึกษาถึงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ผลผลิตเป็นเมทิลเอสเทอร์ในปริมาณสูง เนื่องจากในระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบวิถีพ่นชั้นนั้น มีข้อจำกัดในการถ่ายเทมวลสารตั้งต้นมาเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้น ส่งผลให้ความหนืดของของผสมเพิ่มขึ้นยิ่งไปลดทอนการถ่ายเทมวลดังกล่าว (Kim *et al.*, 2004) ดังนั้นปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับผลิตไบโอดีเซลจึงเป็นสิ่งสำคัญ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate) เพราะเป็นการเพิ่มจำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไว (Active basic sites) ในการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลได้เพิ่มขึ้นและรวดเร็วขึ้น (Liu *et al.*, 2007) การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO จะทำการศึกษาในช่วงของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณร้อยละ 3 ถึง 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน ทำการทดลองที่สภาวะ สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 38:1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งผลการทดลองจะแสดงในภาพที่ 10

ผลการทดลองในภาพที่ 10 แสดงให้เห็นว่าปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงร้อยละ 3 ถึง 10 โดยน้ำหนัก มีผลโดยตรงต่อการเพิ่มเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ โดยพบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยกว่าร้อยละ 5 จะให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์น้อยกว่า 93 เนื่องจากมีจำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไวไม่เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยา และเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นไปเรื่อยๆ จนกระทั่งถึงร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก พบว่าสามารถให้เมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้สูงสุดร้อยละ 100 โดยหลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 10 พบว่าเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ไม่เปลี่ยนแปลงจากปริมาณร้อยละ 5 มากนัก แสดงว่ามีจำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไวเพียงพอต่อการทำปฏิกิริยา ดังนั้นที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 5 จึงเป็นปริมาณที่เหมาะสม ซึ่งสามารถให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 100 แต่อย่างไรก็ตาม ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ (Biodiesel yield) มีค่าต่ำ ซึ่งได้ค่าเพียงร้อยละ 63.5 เนื่องจากในขั้นตอนกำจัดน้ำที่มีอยู่ในเมทิลเมทิลเอสเทอร์

ด้วย Anhydrous Na_2SO_4 ทำให้เกิดการสูญเสียผลิตภัณฑ์บางส่วน เนื่องจากถูกดูดซับด้วยสารดูดความชื้นดังกล่าว จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ผลได้ของไบโอดีเซล (Biodiesel yield) ต่ำ



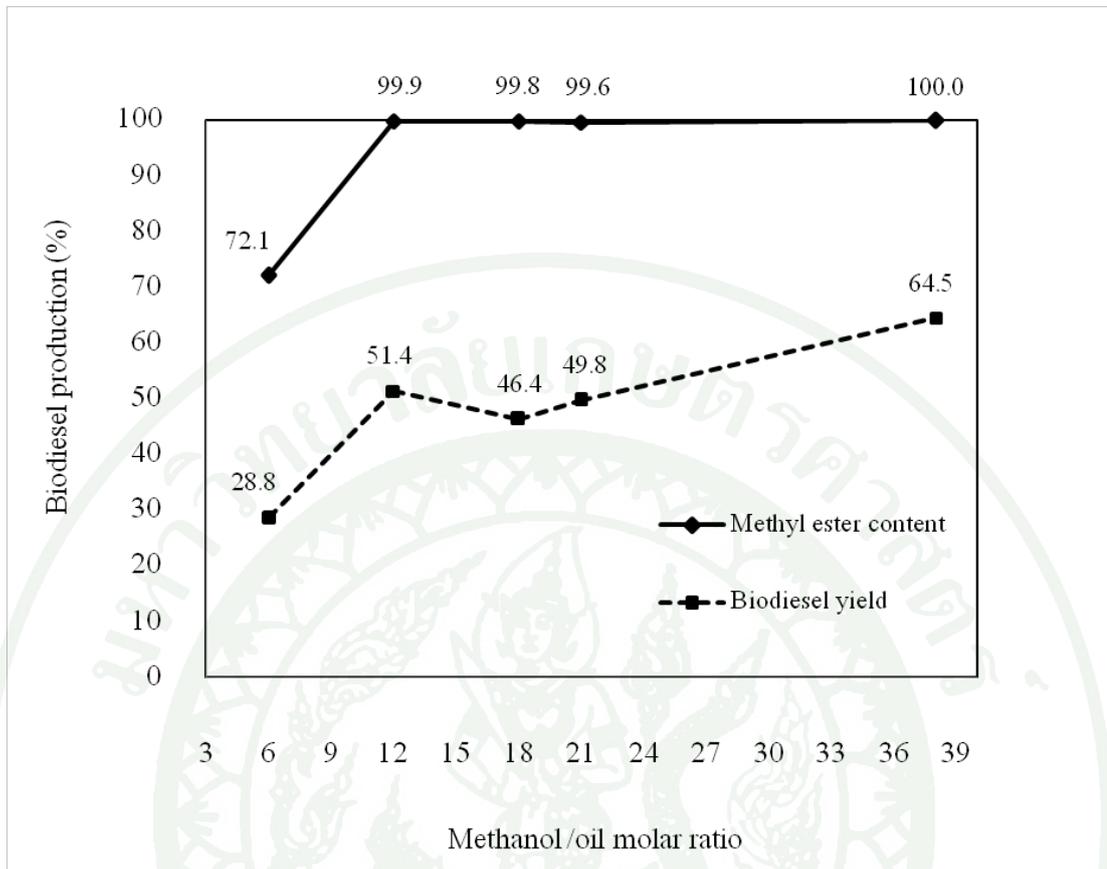
ภาพที่ 10 อิทธิพลของปริมาณ CaO/SrO/ZnO ที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะสัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 38:1 ที่อุณหภูมิ $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เนื่องจากตำแหน่งเบสที่ว่องไว (Active basic sites) ต่อการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นและรวดเร็วขึ้น จากรายงานวิจัยของ Liu *et al.* (2008b) ที่ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ พบว่าการเพิ่มปริมาณ $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ เป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นการเพิ่มจำนวนตำแหน่งเบสที่ว่องไว ส่งผลให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้น

2.3 อิทธิพลของสัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบ

อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญสำหรับการทำปฏิกิริยาทรานส์ เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยทั่วไปในปฏิกิริยานี้ ต้องการอัตราส่วนเมทานอล 3 โมลต่อไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล สำหรับในทางปฏิบัติมักจะใช้เมทานอลจำนวนมากเกินพอ เพื่อผลักดันสมดุลของปฏิกิริยาให้เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์มากที่สุด (Yan *et al.*, 2009a) งานวิจัยนี้ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมันปาล์มดิบที่ 6:1, 12:1, 18:1 21:1 และ 38:1 ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้ปริมาณ CaO/SrO/ZnO ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของน้ำมัน ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที ซึ่งได้ผลการทดลองแสดงในภาพที่ 11

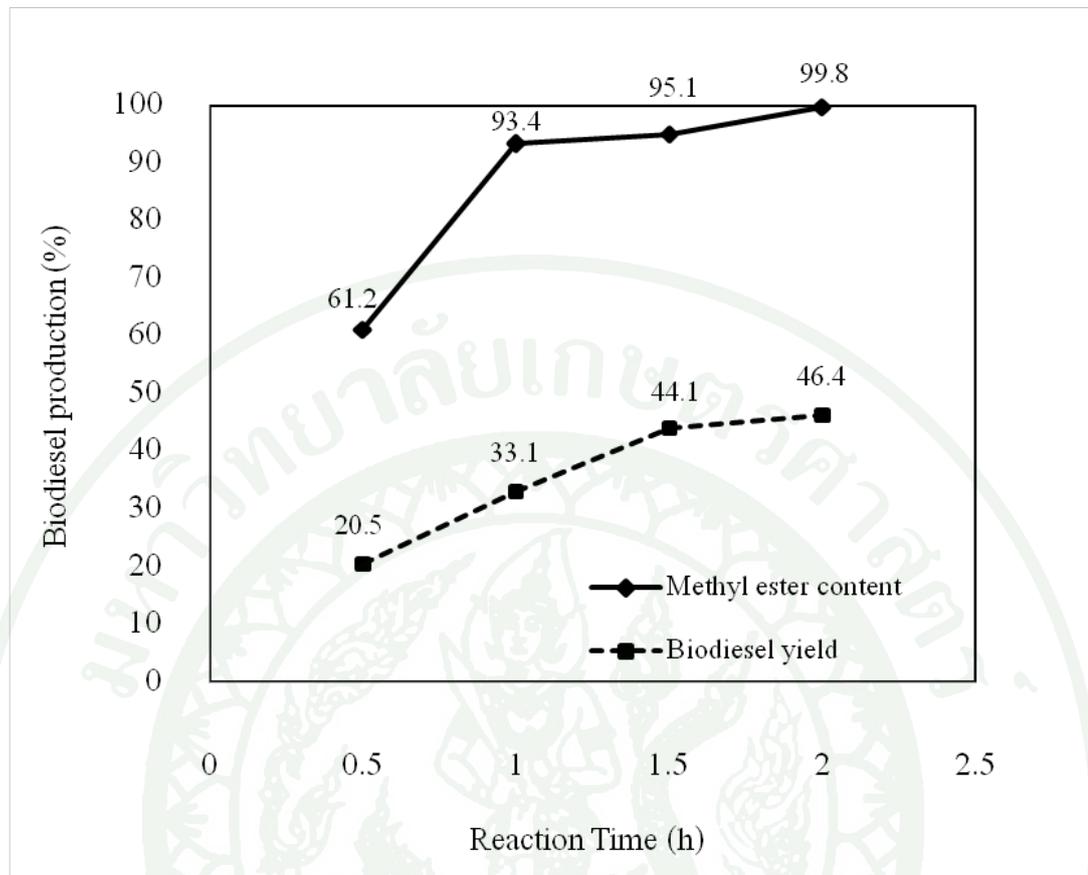
ภาพที่ 11 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันจาก 6:1 เป็น 12:1 นั้นจะช่วยเพิ่มปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester content, %FAME) จาก 72.1 เป็น 99.8 % และเมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลนี้ให้มากกว่า 12:1 ขึ้นไป พบว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้เริ่มคงที่ เนื่องจากปฏิกิริยาได้เข้าสู่สมดุลแล้ว การเพิ่มสัดส่วนเมทานอลเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากยิ่งขึ้นจึงไม่มีผลต่อการเพิ่มปริมาณเมทิลเอสเทอร์ แต่ส่งผลดีในลดความหนืดของของผสม ทำให้ง่ายต่อการกวนผสมในระบบที่ประกอบเฟส 3 เฟส คือ น้ำมัน เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีอัตราเป็นการถ่ายเทมวล (Mass transfer rate) ช้ากว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate) และขึ้นกำหนดอัตรา (Rate controlling step) ดังนั้นการเพิ่มปริมาณเมทานอลจะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม (Global rate) ได้ (Yang and Xie, 2007) อย่างไรก็ตาม การใช้ปริมาณเมทานอลที่มากเกินไปอาจจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการชะออกของตำแหน่งที่ว่องไว ส่งผลให้ไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ซ้ำได้อีก และทำให้สิ้นเปลือง ไม่คุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์เมื่อทำการผลิตเพื่อการค้า จึงต้องเลือกใช้ในสัดส่วนที่พอเหมาะ ด้วยเหตุผลดังกล่าวงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาที่สัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 18:1 โดยให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 99.8



ภาพที่ 11 อิทธิพลของสัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่อุณหภูมิ 65 °C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของน้ำมัน ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.4 อิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

ปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญในการผลิตไบโอดีเซล คือ อิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ที่สภาวะสมดุลปฏิกิริยาจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ดังนั้นเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม จะทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์มากที่สุด ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันถูกทดสอบในช่วงเวลา 0.5 ถึง 2 ชั่วโมง ที่สภาวะการใช้สัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 18:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาทีซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงในภาพที่ 12



ภาพที่ 12 อิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของน้ำมัน สัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 18:1 ที่อุณหภูมิ 65 °C ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที

จากภาพที่ 12 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความไวสูงในการเร่งปฏิกิริยา สามารถให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 60.1 ภายใน 30 นาที และเมื่อให้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 1, 1.5 และ 2 ชั่วโมง พบว่า ร้อยละเมทิลเอสเทอร์แปรผันตรงกับเวลา กล่าวคือเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น ดังนั้นภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาที่เวลา 2 ชั่วโมง ทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดถึงร้อยละ 99.8 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Albuquerque *et al.* (2008) ที่ได้ศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดดอกทานตะวันกับ เมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/MgO (อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1 ต่อ 3.8) ที่สภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 12:1 และจากการศึกษาพบว่าการ

เพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา จะทำให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น และที่เวลา 3 ชั่วโมง ทำได้เมทิลเอสเทอร์สูงสุดร้อยละ 92.4

จากการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าสภาวะการทำปฏิกิริยาที่เวลา 2 ชั่วโมง จะทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดถึงร้อยละ 99.8 จึงจัดเป็นเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด

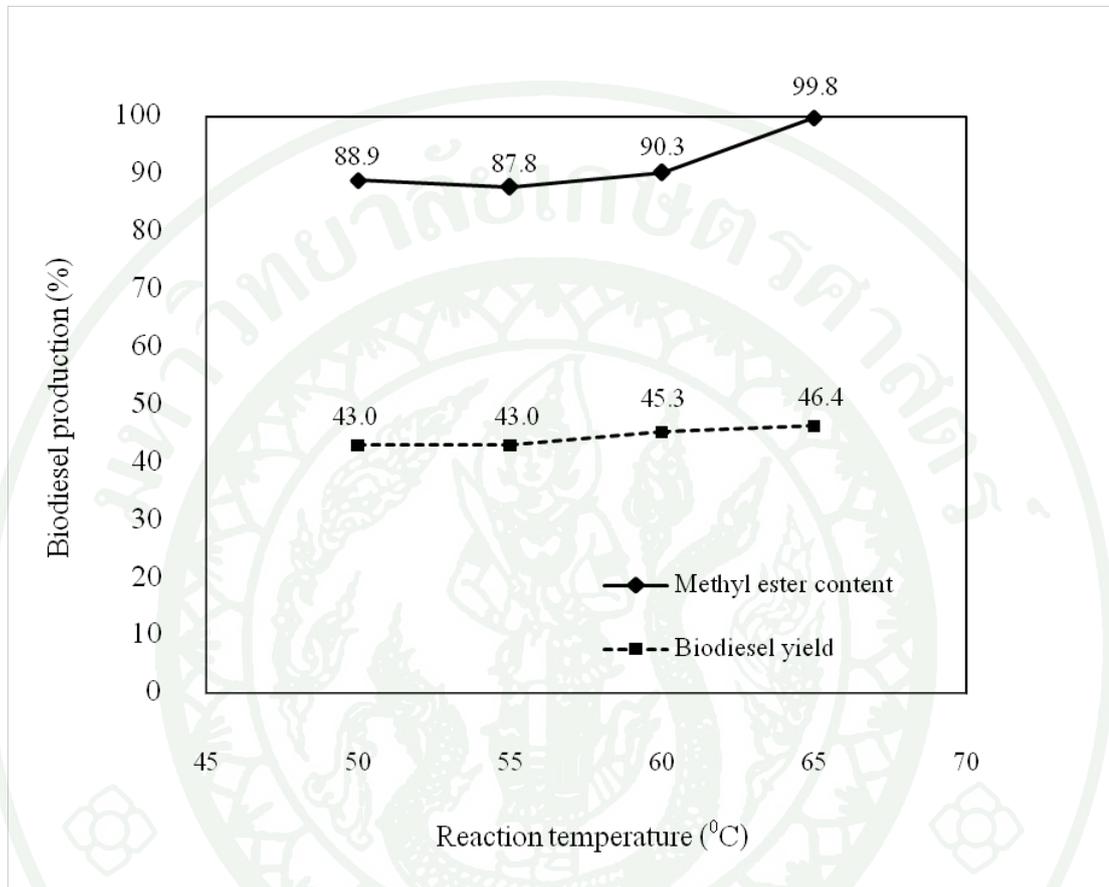
2.5 อิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

อุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิช่วยให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดได้ดี เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic reaction) (Wen *et al.*, 2010) สำหรับการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 50, 55, 60 และ 65 องศาเซลเซียส ที่สภาวะการใช้สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 18:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของน้ำมัน ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงในภาพที่ 13

จากภาพที่ 13 พบว่าอุณหภูมิมิผลต่อการเพิ่มขึ้นของเมทิลเอสเทอร์ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิทำให้ความหนืดของน้ำมันปาล์มดิบลดลง ส่งผลให้ความสามารถในการละลายของเมทานอลในการแทรกตัวเข้าไปทำปฏิกิริยามากขึ้น การเพิ่มอุณหภูมิจะแปรผันตรงกับร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ โดยพบว่า การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในช่วงอุณหภูมิ ระหว่าง 50 - 60 องศาเซลเซียส ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จะคงที่ซึ่งไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 65 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น สามารถให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 99.8 และจากการรีฟลักซ์แอลกอฮอล์ที่มีการควบคุมอุณหภูมิน้ำหล่อเย็นให้ต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียส ทำให้เมทานอลที่ระเหยกลายเป็นไอ เกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้เร็ว จึงทำให้มีการสูญเสียเมทานอลต่ำ โดยสูญเสียเมทานอลเพียง 0.05 % โดยน้ำหนัก จากการทดสอบการสูญเสียเมทานอลภายใน 2 ชั่วโมง ซึ่งเป็นเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นอุณหภูมิที่ 65 องศาเซลเซียส จึงเป็นอุณหภูมิเหมาะสมที่สุด

โดยทั่วไปมักจะใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ใกล้จุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ ซึ่งในที่นี้คือ เมทานอลมีจุดเดือด 64.7 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ ดังนั้นอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

ไม่ควรเกินจุดเดือดของแอลกอฮอล์มากนัก เนื่องจากถ้าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เมทานอลส่วนหนึ่งจะระเหยไปก่อนทำปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดการสูญเสียเมทานอล (Liu *et al.*, 2007)



ภาพที่ 13 อิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของน้ำมัน สัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 18:1 ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.6 การศึกษาวิธีการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO

ตัวเร่งปฏิกิริยามีวัฏจักรที่มีข้อเด่นประการหนึ่งคือการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วกลับมาใช้ซ้ำอีกได้ง่ายโดยการกรองหรือทิ้งไว้ให้ตกตะกอน และนำไปผ่านกระบวนการบางขั้นตอนสำหรับกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่ติดมาจากการใช้งาน (Yan *et al.*, 2008) การทดลองนี้ศึกษาวิธีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานแล้วไปใช้ซ้ำด้วยวิธีต่างๆ ดังนี้

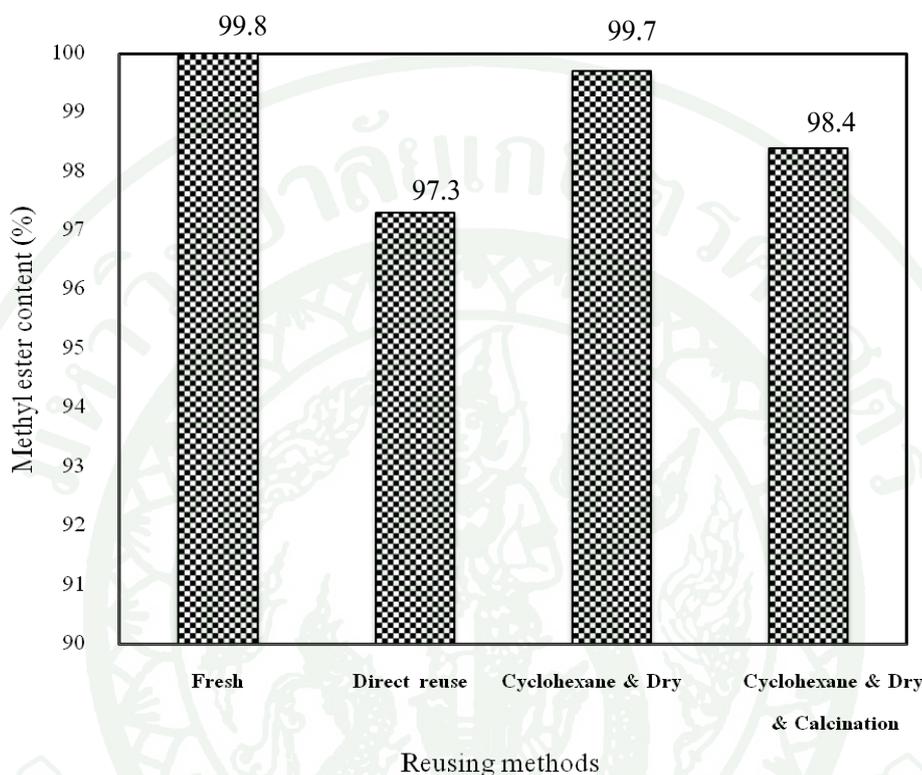
- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่ผ่านการใช้งานแล้ว นำไปใช้งาน โดยตรง (Direct reuse)
- 2) ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการล้างด้วยไซโคลเฮกเซนและอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 3) ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการล้างด้วยไซโคลเฮกเซนและอบแห้งและการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เวลา 5 ชั่วโมง

การศึกษาวิธีการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ถูกทดสอบในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ใช้สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 38:1 ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลการทดลองแสดงในภาพที่ 14

จากภาพที่ 14 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วและนำมาใช้ซ้ำ พบว่าเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ลดลงเป็นร้อยละ 97.3 เนื่องจากมีผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์บางส่วนตกค้างบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงคาดว่าเป็นสาเหตุที่ทำให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ให้ผลสอดคล้องกับ Ngamcharussrivichai *et al.* (2008) ที่นำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/ZnO ไปใช้งานในครั้งที่ 2 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะผ่านการล้างด้วยเมทานอล และอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 °C จากการศึกษาพบว่าได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพียง 54.9 และเมื่อทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค TGA ทำให้ทราบว่าสาเหตุการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดจากสารประกอบอินทรีย์ตกค้างบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้แล้วไปล้างด้วยไซโคลเฮกเซนและอบแห้งสามารถให้เมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้สูงสุดร้อยละ 99.7 ซึ่งมากกว่าการใช้ซ้ำโดยตรง และน่าจะเกิดจากการล้างสารอินทรีย์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยายังคงรักษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน แต่อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ล้างด้วยไซโคลเฮกเซนและอบแห้ง และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะช่วยกำจัดสารประกอบไฮดรอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการสัมผัสความชื้นในอากาศในระหว่างการระเหยไซโคลเฮกเซน จากการทดสอบการใช้ซ้ำ พบว่าการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วที่อุณหภูมิสูง จะทำให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาลดลง โดยให้เมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้เพียงร้อยละ 98.4 ต่ำกว่าการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่แคลไซน์ แต่สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำโดยตรง ซึ่งเป็นไปได้ว่าสาเหตุของการสูญเสียความ

ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา จะเกิดจากการซินเทอริง (Sintering) ทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง



ภาพที่ 14 การนำ CaO/SrO/ZnO ไปใช้ซ้ำในรอบที่ 2 ด้วยวิธีต่างๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่สภาวะการใช้สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 38:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน ที่อุณหภูมิ 65 °C ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

วิธีการใช้ซ้ำที่เหมาะสมที่สุด คือ การนำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้แล้วไปล้างด้วยไซโคลเฮกเซนและอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นวิธีการใช้ซ้ำที่ยังคงรักษาเสถียรภาพและความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยที่สามารถให้เมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้สูงสุด เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการใช้ซ้ำแบบอื่นที่ทำการศึกษา อีกทั้งเป็นวิธีที่ไม่สิ้นเปลืองพลังงาน เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีที่ต้องมีการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวิธีการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานแล้ว กับงานวิจัยอื่น จะแสดงในตารางที่ 10

จากตารางที่ 10 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้แล้ว มีประสิทธิภาพในการใช้ซ้ำสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น เนื่องจากยังคงรักษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ภายหลังจากทดสอบใช้งานในครั้งที่ 2 โดยได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 99.7 โดยคาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ซึ่งอยู่ในรูปโลหะออกไซด์ (อ้างอิงจากข้อมูล XRD ในภาพที่ 6) จากข้อมูลที่ CaO, SrO, ZnO ไม่ละลายในเอทานอล แต่ไม่มีข้อมูลสำหรับเมทานอล อย่างไรก็ตามเมทานอลเป็นตัวทำละลายที่มีขั้วเหมือนกับเอทานอล ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา CaO, SrO, ZnO น่าจะไม่ละลายในเมทานอล หรืออาจจะมีค่าการละลายที่ต่ำมาก จึงคาดว่าน่าจะทำให้สูญเสียตำแหน่งเบสที่ว่องไวในปริมาณที่ต่ำ

แตกต่างจากงานวิจัยของ Ngamcharussrivichai et al. (2008) ที่นำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/ZnO ไปใช้งานในครั้งที่ 2 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะผ่านการล้างด้วยเมทานอล และอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายหลังจากทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ได้เมทิลเอสเทอร์เพียงร้อยละ 59.4 ซึ่งคาดว่าสาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานแล้วในครั้งที่ 1 มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากผลิตภัณฑ์บางส่วนตกค้างบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งถูกยืนยันด้วยเทคนิค TGA ในขณะที่ Taufiq-Yap et al. (2011) ได้พบว่า CaO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานแล้วในครั้งที่ 1 เมื่อทำการล้างด้วยเฮกเซน และเมทานอล อบแห้งที่ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาที่ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และภายหลังจากทดสอบประสิทธิภาพในการใช้งานในครั้งที่ 2 พบว่ายังคงรักษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา โดยผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์มากกว่าร้อยละ 80 อย่างไรก็ตาม Yang and Xie (2007) ได้พบว่า Sr(NO₃)₂/ZnO ที่ผ่านการใช้งานแล้วในครั้งที่ 2 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันลดลง เนื่องจาก Sr(NO₃)₂ ที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา (ยืนยันองค์ประกอบด้วยเทคนิค FT-IR) น่าจะเกิดการละลายในเมทานอลในระหว่างทำปฏิกิริยา ทำให้สูญเสียตำแหน่งเบสที่ว่องไว ส่งผลให้ได้เมทิลเอสเทอร์เพียงร้อยละ 15.4

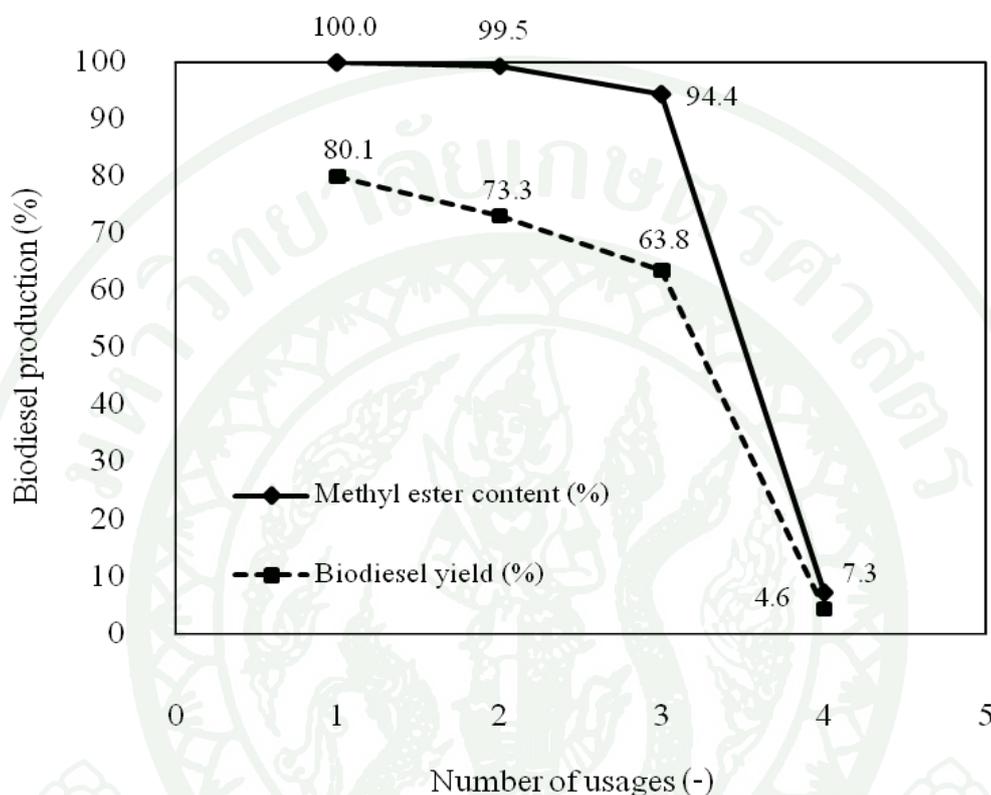
ตารางที่ 10 รายงานการใช้ซ้ำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว (Spent catalyst)

Catalysts	Reusing methods	Results	References
Spent CaO/SrO/ZnO (Coprecipitation)	ล้างด้วยไฮโคลเฮกเซน และอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	การใช้งานในครั้งแรกได้ เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 99.8 และการใช้งานในที่ 2 ได้ เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 99.7	งานวิจัยนี้
Spent CaO/ZnO (Coprecipitation)	ล้างด้วยเมทานอล และอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง	การใช้งานในครั้งแรกได้ เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 94 และการใช้งานในที่ 2 ได้เมทิลเอสเทอร์เพียง ร้อยละ 59.4	Ngamcharussrivi chai <i>et al.</i> (2008)
Spent CaO/ZnO (Coprecipitation)	ล้างด้วยเฮกเซน และเมทานอล อบแห้งที่ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาที่ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	การใช้งานในครั้งแรกได้ ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ > 80 และการใช้งานในที่ 2 ได้ ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ > 80	Taufiq-Yap <i>et al.</i> (2011)
Spent Sr(NO ₃) ₂ /ZnO (Impregnation)	ล้างด้วยไฮโคลเฮกเซน และอบแห้งที่ 125 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	การใช้งานในครั้งแรกได้ เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 94.7 และการใช้งานในที่ 2 ได้ เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 15.4	Yang and Xie (2007)

2.7 การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

การใช้ซ้ำเป็นปัจจัยที่สำคัญสำหรับการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีพ่นสู่ในการผลิตไบโอดีเซลระดับอุตสาหกรรม (Liu *et al.*, 2008b) ดังนั้นเพื่อทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ในการทดลองนี้จะนำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการล้างด้วยไฮโคลเฮกเซนและอบแห้ง ไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบกับเมทานอล เพื่อผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของ

น้ำมัน สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 18:1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยแสดงผลในภาพที่ 15



ภาพที่ 15 การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่สภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 18:1 ที่อุณหภูมิ 65 °C ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากภาพที่ 15 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานในครั้งที่ 2 ยังคงรักษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูง โดยให้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 99.5 และยังพบว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ (Biodiesel yield) มีค่าสูงถึงร้อยละ 80.1 ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนวิธีการกำจัดน้ำที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล เป็นการระเหยน้ำที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ภายใต้การกวนที่ความเร็ว 450 รอบ/นาที (สังเกตการซังน้ำหนักร้ำมันที่คงที่แสดงว่ากำจัดน้ำหมด) แทนวิธีการกำจัดน้ำด้วย Anhydrous Na_2SO_4 ที่ใช้มาโดยตลอดกับผลการทดลองก่อนหน้านี้ทำให้สามารถลดการสูญเสียผลิตภัณฑ์ จึงทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้เพิ่มขึ้นภายหลังจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

งานเป็นครั้งที่ 4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ ส่งผลทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์ต่ำเพียงร้อยละ 7.3 ซึ่งคาดว่าสาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ น่าจะเกิดจากการสูญเสียตำแหน่งเบสที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากตารางที่ 11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานแล้วในครั้งที่ 4 มีค่าอัตราส่วนโดยโมลของ Ca/Sr/Zn ที่ได้จากเทคนิค XRF เท่ากับ 0.05:0.13:1 เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่มีสัดส่วนโดยโมล 0.13:0.37:1 พบว่ามีปริมาณโลหะ Ca และ Sr ลดลงร้อยละ 61.54 และ 64.86 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วในครั้งที่ 4 มีการชะออกของโลหะแคลเซียม (Ca) และโลหะสตรอนเทียม (Sr) ด้วยเมทานอลในระหว่างการทำปฏิกิริยา ทำให้สูญเสียตำแหน่งเบสที่ว่องไว ซึ่งสาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคาดว่าเป็นการสูญเสียตำแหน่งเบสว่องไวโดยการวิเคราะห์ด้วย XRF (ตารางที่ 11) นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะทางกายภาพที่เปลี่ยนไป อาจมีสาเหตุมาจากการสูญเสียองค์ประกอบบางชนิดในตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้เกิดการสูญเสียความแข็งแรงทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจจะเกี่ยวข้องข้องกับองค์ประกอบที่ถูกชะออกไป (Leaching) จากงานวิจัยของ Alba-Rubio *et al.* (2010) ที่ได้ศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Organosulfonic acid functionalized silica ในระหว่างการใช้งานสักระยะไปโอดีเซล พบว่าสาเหตุการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นผลจากการถูกชะออก (Laching) ด้วยเมทานอล และการดูดซับด้วยผลิตภัณฑ์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Deposit) ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนพบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก เป็นการบ่งชี้ว่าการเสื่อมสภาพไม่เกี่ยวข้องกับการซินเทอริง อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไม่สามารถฟื้นฟูสภาพ (Regeneration) ด้วยกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากสารที่ตกค้างบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Deposits) และตำแหน่งกรดที่ว่องไว (Organosulfonic acid sites) จะเกิดการเผาไหม้พร้อมกัน

ตารางที่ 11 ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ยังไม่ผ่านการใช้งานเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานซ้ำแล้ว 4 ครั้ง

Catalyst	Ca/Sr/Zn atomic ratio in the synthesis mixture	Ca/Sr/Zn atomic ratio in the final catalyst determined by XRF spectroscopy
Fresh CaO/SrO/ZnO	0.25:0.20:1	0.13:0.37:1
Spent CaO/SrO/ZnO	0.25:0.20:1	0.05:0.13:1

จากการวิเคราะห์ความแรงเบส (Basic strength) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานซ้ำแล้ว 4 ครั้ง ซึ่งแสดงในตารางที่ 12 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานแล้วในครั้งที่ 4 มีความแรงเบสต่ำซึ่งอยู่ในช่วง $(H_-) < 9.8$ จนไม่สามารถวัดค่าได้ เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ก่อนใช้งานซึ่งมีความแรงเบสอยู่ในช่วง $9.8 < (H_-) < 15.0$ เป็นการยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วสูญเสียตำแหน่งเบสที่ว่องไว จึงทำให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

ตารางที่ 12 เปรียบเทียบความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ก่อนใช้งานกับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานในครั้งที่ 4 ด้วยเทคนิค Hammett indicator

Catalysts	Calcination temperature ($^{\circ}\text{C}$)	$9.8 < (H_-) < 15.0$ Basicity (mmol/g)	FAME (%)
Fresh CaO/SrO/ZnO	1,000	1.500	99.8
Spent CaO/SrO/ZnO	-	-	7.3

จากรายงานของ Yang and Xie (2007) พบว่าสาเหตุการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnO}$ เกิดจากการสูญเสียตำแหน่งเบสที่ว่องไว ซึ่งจากการทดสอบความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnO}$ ก่อนใช้งาน พบว่ามีความแรงเบสอยู่ในช่วง $15.0 < (H_-) < 18.4$ และภายหลังจากทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเสร็จสมบูรณ์แล้ว ได้นำไปใช้ซ้ำในการทดลอง

ถัดไป พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์เพียงร้อยละ 15.4 และมีความแรงเบสลดลงอยู่ในช่วง $9.8 < (H_-) < 15.0$

2.8 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO กับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดอื่น

การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบ กับเมทานอล เพื่อผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีโลหะออกไซด์ของ Ca, Sr และ Zn เพียงหนึ่งหรือสองชนิด สำหรับ CaO/ZnO, CaO/SrO และ SrO/ZnO จะเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) โดยมีสภาวะเดียวกันกับ Singat and Sudsakorn (2010) คือตกตะกอนที่ pH 7 และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO, SrO และ ZnO จะใช้วิธีการตกตะกอน (Precipitation) ซึ่งตกตะกอนที่ pH เฉลี่ยที่ได้จากการอ้างอิง โดย SrO จะใช้ pH เฉลี่ยเท่ากับ 9.75 ซึ่งอ้างอิงจาก pH 10 (Chuangeng *et al.*, 2005) และ pH 9.5 (Wen and Yun, 2000) สำหรับ CaO จะใช้ pH เฉลี่ยเท่ากับ 8.55 ซึ่งอ้างอิงจาก pH 9.0 (Yan *et al.*, 2009a) และ pH 8.6 (Koutsoukos and Kontoyannis, 1984) และ pH 8.0 (Taufiq-Yap *et al.*, 2011) สำหรับ ZnO จะใช้ pH เฉลี่ยเท่ากับ 8.25 ซึ่งอ้างอิงจาก pH 8.0 (Taufiq-Yap *et al.*, 2011) และ pH 8.5 (Dvorák and Jandová, 2006) และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่เหมาะสมที่ได้จากการอ้างอิง เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยมีรายละเอียดดังแสดงไว้ในตารางที่ 13

ตารางที่ 13 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/ZnO, CaO/SrO, SrO/ZnO, CaO, SrO และ ZnO

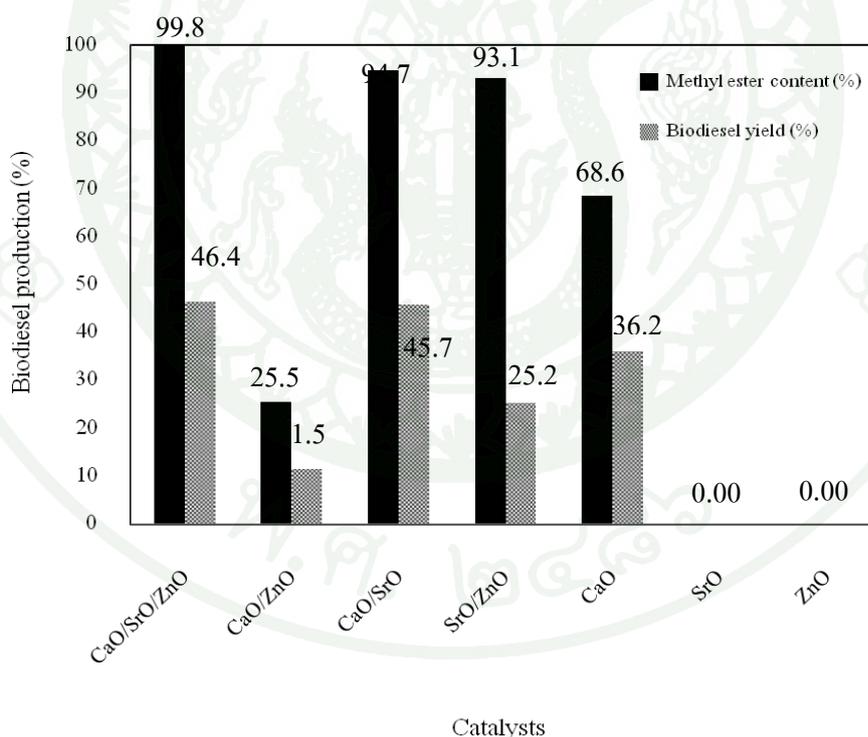
Catalysts	Preparation methods for this work	Reference	
		Preparation methods	FAME (%)
CaO/ZnO	Co-precipitation , pH 7 and 1,000 °C, 5h (Singsat and Sudsakorn, 2010)	Co-precipitation , pH 7-8 and 800, 5h (Ngamcharussrivichai <i>et al.</i> , 2008)	94
		Co-precipitation , pH 8-9 and 900, 5h (Taufiq-Yap <i>et al.</i> , 2011)	81
SrO/ZnO	Co-precipitation, pH 7, and 1,000 °C, 5h (Singsat and Sudsakorn, 2010)	Impregnation and 900 °C, 2 h (Yang and Xie, 2007)	92
Ca/SrO	Co-precipitation, pH 7, and 1,000 °C, 5h (Singsat and Sudsakorn, 2010)	Impregnation and 900 °C, 2 h (Puna <i>et al.</i> , 2010)	88.7
SrO	Precipitation, pH 9.75 ^a and 1,200 °C, 5h (Liu <i>et al.</i> , 2007c)	SrCO ₃ calcination at 1,200, 5h (Liu <i>et al.</i> , 2007c)	93
CaO	Precipitation, pH 8.55 ^b and 800 °C, 5h (Ngamcharussrivichai <i>et al.</i> , 2008)	Precipitation at pH 9 and calcination at 750 °C for 8 h. (Yan <i>et al.</i> , 2009a)	18.7
		Precipitation at pH 8 and 800 °C for 6 h (Taufiq-Yap <i>et al.</i> , 2011)	93
ZnO	Precipitation, pH 8.25 ^c and 800 °C, 5h (Ngamcharussrivichai <i>et al.</i> , 2008)	Precipitation and calcination at 450 °C for 8 h. (Yan <i>et al.</i> , 2009b)	0
		Commercial catalyst (Yang and Xie, 2007)	0

^a ค่า pH เฉลี่ยของ SrO: pH 10 (Chuangeng *et al.*, 2005) และ pH 9.5 (Wen and Yun, 2000)

^b ค่า pH เฉลี่ยของ CaO: pH 9.0 (Yan *et al.*, 2009) และ pH 8.6 (Koutsoukos and Kontoyannis, 1984) และ pH 8.0 (Taufiq-Yap *et al.*, 2011)

^c ค่า pH เฉลี่ยของ ZnO: pH 8.0 (Koga *et al.*, 2005) และ pH 8.5 (Dvorák and Jandová, 2006)

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดจะถูกทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบกับเมทานอลเพื่อผลิตไบโอดีเซล ที่สภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 18 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งจะแสดงผลในภาพที่ 13 และสามารถพิจารณาควบคู่กับการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับปัจจัยต่างๆ เช่น พื้นที่ผิว ความแรงเบส (Basic strength) และอุณหภูมิในการแคลไซน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะแสดงผลในตารางที่ 14



ภาพที่ 16 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดอื่นที่สภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของน้ำมัน สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 18 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 65 °C, 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 14 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO กับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/ZnO, CaO/SrO, SrO/ZnO, CaO, SrO และ ZnO

Catalysts	FAME (%)	Surface area (m ² /g)	9.8 < (H ₂) < 15.0 Basicity (mmol/g)	Calcination temperature (°C)	Co-precipitation pH
CaO/SrO/ZnO	99.8	2.05	1.500	1,000	7
CaO/ZnO	25.5	0.20	0.972	1,000	7
SrO/ZnO	94.2	0.03	0.196	1,000	7
CaO/SrO	93.1	3.11	10.141	1,000	7
CaO	68.6	5.45	1.971	800	8.55
SrO	-	0.96	16.312	1,200	9.75
ZnO	-	3.25	-	800	8.25
Spent CaO/SrO/ZnO	7.3	-	-	-	-

จากการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO กับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดอื่นเพื่อเปรียบเทียบอันตรกิริยา (Intereaction) ของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม 3 ชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม 2 ชนิดและตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะเดี่ยว โดยทำปฏิกิริยาที่สภาวะเดียวกัน คือ การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 65 °C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 18 ต่อ 1 ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสูงสุด ซึ่งให้เมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้สูงสุดถึงร้อยละ 99.8 แม้ว่าสภาพการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้จะเหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO แต่อาจจะไม่ใช่สภาวะที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆที่ใช้เปรียบเทียบ อย่างไรก็ตามการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่สภาวะการสังเคราะห์ไบโอดีเซลแบบเดียวกันแสดงให้เห็นว่าการใช้โลหะออกไซด์ 3 ชนิดมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าโลหะออกไซด์ 2 ชนิด และโลหะออกไซด์เดี่ยว

อนุกรมในการเคลือบชั้นนี้มีผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขึ้นอยู่กับ การเคลือบชั้นอนุกรมที่เหมาะสม เช่น การเปลี่ยนแปลงอนุกรมในการเคลือบชั้นให้สูงขึ้น จะส่งผลตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในทิศทางที่อาจจะดีขึ้น หรือแย่ลง เช่น รายงานของ Ngamcharussrivichai *et al.* (2008) ที่ใช้ CaO/ZnO ซึ่งถูกเตรียมโดยผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จากการทดลองทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มกับเมทานอล ที่สภาวะการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเท่ากับ 30 ต่อ 1 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 94 และยังพบว่าอนุกรมในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่า 800 องศาเซลเซียส จะส่งผลให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ลดลง

ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/ZnO ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca ต่อ Zn เท่ากับ 0.25 ต่อ 1 และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส สภาวะการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของน้ำมัน สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 18 ต่อ 1 ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า CaO/ZnO มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำ ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์เพียงร้อยละ 25.5 ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการซินเทอริง (Sintering) ส่งผลให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ลดลง

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของ Ca, Sr และ Zn ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับผลการทดลองที่มีรายงานจากงานวิจัยอื่นได้สรุปไว้ในตารางที่ 15

ภายหลังการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของน้ำมัน สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 18 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยแสดงผลในตารางที่ 14 ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง ให้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 93.1 เปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Sr/CaO ในการผลิตไบโอดีเซลที่ได้เมทิลเอสเทอร์เพียงร้อยละ 88.7 (Puna *et al.*, 2010) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา SrO/ZnO พบว่ามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงเช่นเดียวกันโดยได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 94.2 สอดคล้องกับรายงานของ Yang and Xie (2007) ที่ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลโดยใช้ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ เติมลงบน ZnO ซึ่งเป็นตัวรองรับ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการฝังตัว (Impregnation) จากการ

ทดลองพบว่าเมื่อเติม $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 2.5 มิลลิโมลต่อกรัมของ ZnO และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงสุด ที่สภาวะการใช้ ปริมาณ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnO}$ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมัน เท่ากับ 12 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 94.7

ตารางที่ 15 การเปรียบเทียบงานวิจัยเกี่ยวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของ Ca, Sr และ Zn ในการผลิตไบโอดีเซล

Conditions	Sr/CaO	CaO/SrO	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnO}$	SrO/ZnO
Preparation method	Impregnation	Co-precipitation at pH 7 and calcination at 1,000 °C for 5 h	Impregnation	Co-precipitation at pH 7 and calcination at 1,000 °C for 5 h
Sr on catalysts (%)	N/A	0.8: 1 (by molar ratio of SrO/CaO)	14.5	0.2:1 (by molar ratio of SrO/ZnO)
Surface area of catalyst (m^2/g)	N/A	3.11	N/A	0.03
Catalyst amount (%)	5.0	5.0	5.0	5.0
Methanol: oil molar ratio	12:1	18:1	12:1	12:1
Reaction temperature (°C)	60	65	65	65
Reaction time (h)	5.0	2.0	5.0	2.0
ME content (%)	88.7	93.1	94.7	94.2
Reference	Puna <i>et al.</i> (2010)	Singsat and Sudsakorn (2010)	Yang and Xie (2007)	Singsat and Sudsakorn (2010)

ตัวปฏิกริยา CaO ภายหลังกการทำปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของน้ำมัน สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 18 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สามารถให้เมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ร้อยละ 68.6 และงานวิจัยของ Taufiq-Yap *et al.* (2011) ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกริยา CaO ด้วยวิธีตกตะกอน ซึ่งเป็นวิธีเดียวกันกับงานวิจัยนี้ จากการทดลองพบว่าสามารถผลิตไบโอดีเซลได้เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 85 และ ZnO มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่ำ จึงไม่สามารถตรวจผลผลิตกันซ์ ซึ่งได้รับยืนยันโดยทำการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง โดยทำปฏิกริยาที่สภาวะเดียวกัน

ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกริยา SrO เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นที่ใช้ Sr เป็นตัวเร่งปฏิกริยา แสดงไว้ในตารางที่ 16

จากตารางที่ 16 ตัวเร่งปฏิกริยา SrO ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1,000 และ 1,200 °C มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่ำ จนไม่สามารถวัดได้ ผลดังกล่าวได้รับการยืนยันโดยทำการทดลองซ้ำถึง 4 ครั้ง ในแต่ละอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกริยา SrO (1,000 และ 1,200 °C) ที่สภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 18 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งจากการทดลองพบว่า ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกริยา SrO ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1,200 °C จะมีความแรงเบส (Basicity) สูงสุด คือ 16.312 มิลลิโมล/กรัม แต่มีข้อด้อยในเรื่องประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกริยาที่สภาวะดังกล่าว สาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกริยา SrO มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกริยาต่ำ น่าจะเกี่ยวกับ SrO ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้ปฏิกริยาอย่างรุนแรงกับอากาศและความชื้นทำให้เกิดสตรอนเทียมไฮดรอกไซด์ โดยยืนยันการเกิดสตรอนเทียมไฮดรอกไซด์ด้วยเทคนิค XRD (ในภาพที่ 5) ที่ปรากฏพีคสตรอนเทียมไฮดรอกไซด์ (Sr(OH)₂) เกิดที่ตำแหน่ง 2θ = 36.63, 38.62, 43.66 และ 46.66 ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกริยาลดลง เช่นเดียวกับ Yan *et al.* (2008) ที่พบว่า SrO สามารถปฏิกริยาอย่างรุนแรงกับอากาศและความชื้นทำให้เกิด Sr(OH)₂ และจากรายงานวิจัยของ Yoosuk *et al.* (2010) ได้ตรวจสอบองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกริยา SrO/MgO ด้วยเทคนิค XRD โดยสตรอนเทียมไฮดรอกไซด์ (Sr(OH)₂) เกิดที่ตำแหน่ง 2θ = 36.6, 38.6, 43.6 และ 46.8

ตารางที่ 16 การเปรียบเทียบงานวิจัยเกี่ยวกับการใช้ SrO ในการผลิตไบโอดีเซล

Conditions	SrO	SrO	SrO	SrO
Preparation method	SrCO ₃ calcination at 1,200 °C for 5 h	Sr(NO ₃) ₂ calcination at 700 °C for 2 h	Precipitation at pH 9.75 and calcination at 1,000 °C for 5 h	Precipitation at pH 9.75 and calcination at 1,200 °C for 5 h
Sr on catalysts	100	100	100	100
Surface area of catalyst (m ² /g)	1.05	N/A	N/A	0.96
Catalyst amount (%)	2.0	10.0	5.0	5.0
Methanol: oil molar ratio	9: 1	18: 1	18: 1	18: 1
Reaction temperature (°C)	65	64.5	65	65
Reaction time (h)	0.5	3.5	2.0	2.0
ME content (%)	93	60	0 (Average of 4 repetitions)	0 (Average of 4 repetitions)
Reference	Liu <i>et al.</i> (2007)	Yan <i>et al.</i> (2008)	Singsat and Sudsakorn (2010)	Singsat and Sudsakorn (2010)

3. ผลการทดสอบสมบัติบางประการของน้ำมันไบโอดีเซล

จากการทดลองหาสถานะและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละที่เหมาะสมสำหรับผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบ ซึ่งปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดถึงร้อยละ 99.80 ที่สถานะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักน้ำมันปาล์มดิบ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบเป็น 18:1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งหลังจากนั้นได้นำไบโอดีเซลจากการผลิตในสภาวะดังกล่าวนี้มาทดสอบคุณสมบัติและเปรียบเทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซลได้ผลการทดลองดังตารางที่ 17

ตารางที่ 17 ผลการทดสอบคุณสมบัติบางประการของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานของกระทรวงพาณิชย์

คุณสมบัติของ ไบโอดีเซล	ไบโอดีเซลจากการสังเคราะห์ ^a	มาตรฐานไบโอดีเซล
ความหนืด ณ 40 °C (mm ² /s)	4.55	3.50-5.00
ความถ่วงจำเพาะ (g/ml)	0.862	0.860-0.900
จุดวาบไฟ (°C)	160	>120
จุดหมอก (°C)	12	-
ค่าความเป็นกรด (mgKOH/g)	0.419	0.5

^a ไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ในครั้งที่ 1

จากการทดสอบคุณสมบัติไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้พบว่า จุดวาบไฟ ความถ่วงจำเพาะ ความหนืด และค่าความเป็นกรด อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน ส่วนมาตรฐานของจุดหมอกไม่ได้มีในกำหนดของกรมธุรกิจพลังงาน พบว่าค่าที่ได้เท่ากับ 12 °C

4. การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO

แนวทางการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม 3 ชนิดในงานวิจัยนี้มีดังนี้

1. การปรับปรุงความแรงเบส ซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ทำให้สามารถตั้งสมมติฐานกลไกการเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO
2. การปรับปรุงความเสถียรในการใช้งานซ้ำ

ความแรงเบสมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงเบสสูง จะทำให้อิออนลบของออกซิเจน (O²⁻) บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยดึงโปรตอน (H⁺) จากเมทานอลได้ดีขึ้น ทำให้เกิดสารประกอบเมทอกไซด์ (CH₃O) ซึ่งเป็นตำแหน่งเบสว่องไว ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้น (Gryglewicz, 2000)

จากการวิเคราะห์ความแรงเบสด้วยเทคนิค Hammett indicator method พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO มีความแรงเบสอยู่ในช่วง $9.8 < (H_-) < 15.0$ แต่ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์สูงสุดถึงร้อยละ 99.8 แต่จากรายงานความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง มักจะมีความแรงเบสในช่วง $15.0 < (H_-) < 18.4$ (Kawachima *et al.*, 2009; Xie *et al.*, 2007; Yang and Xie, 2007) และยังขึ้นอยู่กับปริมาณตำแหน่งเบสว่องไว (Basicity, mmol/g)

ผู้วิจัยจึงได้ตั้งสมมติฐานกลไกการเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ดังต่อไปนี้

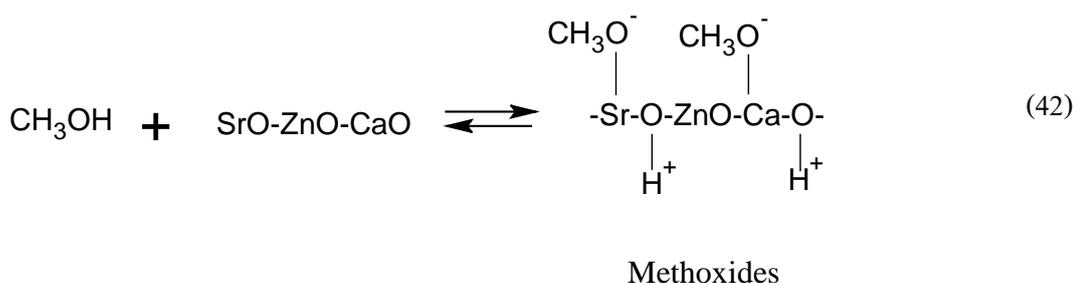
1. อีออนลบของออกซิเจน (O^{2-}) บนพื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO คึงโปรตอน (H^+) จากเมทานอล (CH_3OH) ทำให้เกิดสารประกอบเมทอกไซด์ (CH_3O^-) บนพื้นผิวของ SrO และ CaO ซึ่งมีความแรงเบสสูงและมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูง แสดงในสมการที่ (42)

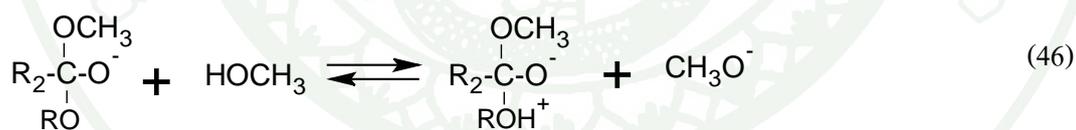
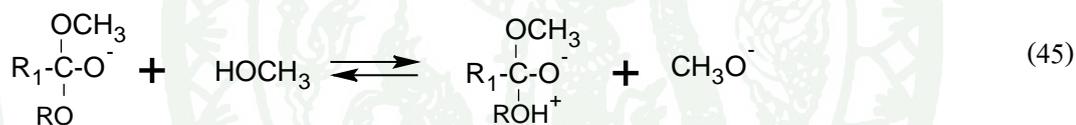
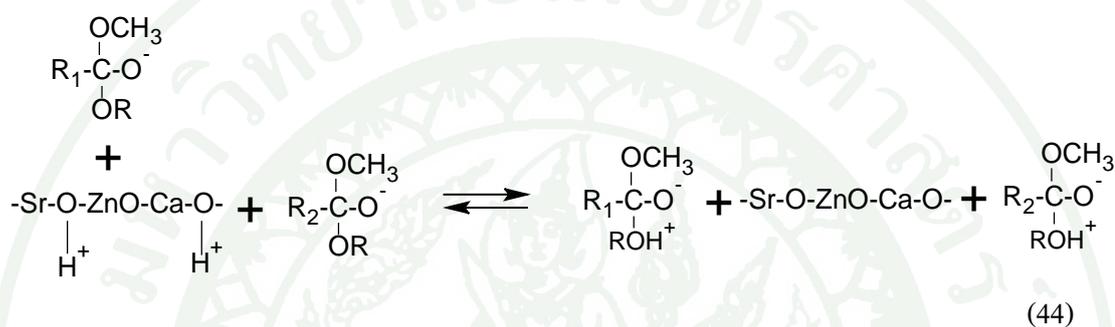
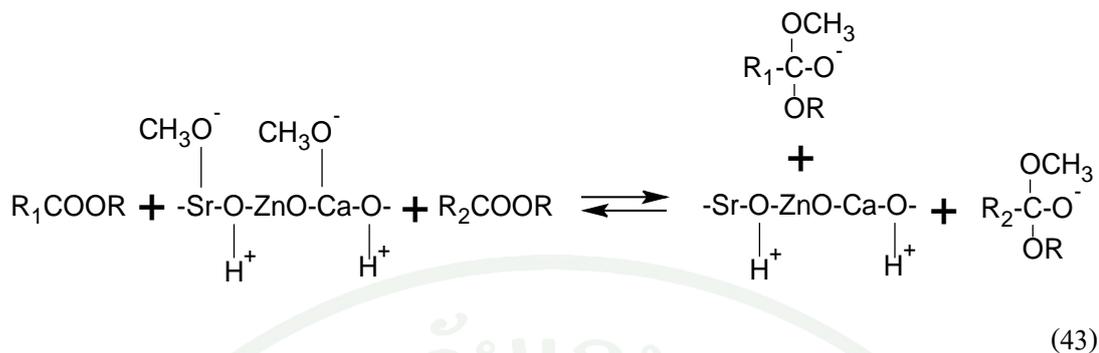
2. โดยตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของ R_1 และ R_2 ของไตรกลีเซอไรด์ถูกสารประกอบเมทอกไซด์ (CH_3O^-) ที่อยู่ผิวของ SrO และ CaO เข้าจับ ทำให้เกิดเป็น Tetrahedral intermediate แสดงในสมการที่ (43)

3. Tetrahedral intermediate คึงโปรตอน (H^+) จากพื้นผิว SrO และ CaO ทำให้ Tetrahedral intermediate สามารถทำปฏิกิริยากับเมทานอลเกิดเป็นสารประกอบเมทอกไซด์ แสดงในสมการที่ (44-46)

4. Tetrahedral intermediate เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ ทำให้เกิดเมทิลเอสเทอร์ แสดงในสมการที่ (47-48) ทั้งนี้สำหรับ R_3 จะเกิดกลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบนี้อีกครั้ง

แบบจำลองกลไกการเร่งปฏิกิริยาของ CaO/SrO/ZnO





โดยที่

R_1, R_2, R_3 = สายโซ่คาร์บอนของกรดไขมันอิสระ

จากการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการใช้งานซ้ำ 4 ครั้ง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างมีนัยสำคัญในการใช้งานครั้งที่ 4 โดยให้เมทิลเอสเทอร์ในการใช้งานครั้งที่ 1-4 เป็น 100%, 99.5%, 94.4% และ 7.3% ตามลำดับ ซึ่งสาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วเสื่อมสภาพ เกี่ยวข้องกับการสูญเสียตำแหน่งเบสที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการชะออกของโลหะแคลเซียม (Ca) และโลหะสตรอนเทียม (Sr) ด้วยเมทานอลในระหว่างการทำปฏิกิริยา สามารถยืนยันด้วยการวิเคราะห์ด้วย XRF สอดคล้องกับการวิเคราะห์ความแรงเบส (Basic strength) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานซ้ำแล้ว 4 ครั้ง ที่พบว่ามีความแรงเบสต่ำซึ่งอยู่ในช่วง $(H_-) < 9.8$ จนไม่สามารถวัดค่าได้ เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ก่อนใช้งานซึ่งมีความแรงเบสอยู่ในช่วง $9.8 < (H_-) < 15.0$

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบกับเมทานอล เพื่อผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO สามารถสรุปได้ดังนี้

1. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

สภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักน้ำมันปาล์มดิบ อัตราโดยโมลของ เมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบเป็น 18:1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงที่สุดถึงร้อยละ 99.8

สำหรับวิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วไปใช้ซ้ำที่เหมาะสม คือ การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้แล้วในครั้งที่ 1 นำไปล้างด้วยไซโคลเฮกเซน และอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูง ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้สูงสุดร้อยละ 99.7 และ การศึกษาเสถียรภาพในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่สภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก อัตราโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบเป็น 18:1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างมีนัยสำคัญในการใช้งานครั้งที่ 4 โดยให้เมทิลเอสเทอร์ในการใช้งานครั้งที่ 1-4 เป็น 100%, 99.5%, 94.4% และ 7.3% ตามลำดับ สาเหตุของการเสื่อมสภาพเกี่ยวข้องกับการชะออกของโลหะ Ca และ Sr โดยยืนยันด้วย XRF และความแรงเบส (Basic strength) ที่ลดลง

2. การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO

หลังจากการทดสอบและวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าการเผาด้วยความร้อนสูงที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ไม่ปรากฏองค์ประกอบของสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต หรือสตรอนเทียมคาร์บอเนต สามารถยืนยันเฟสออกไซด์ของ CaO/SrO/ZnO ได้

การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อน (DTA/TGA) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาได้ตั้งแต่ 900 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป

การศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ไม่ปรากฏผลึกที่มีขนาดใหญ่ โดยผลึกจะมีลักษณะ โครงสร้างที่แน่นและผลึกมีลักษณะทรงกลมหลอมรวมกันมีขนาดประมาณ 1-2 ไมครอน (กำลังขยาย 10,000 เท่า) และมีช่องว่างระหว่างผลึก ทำให้มีพื้นที่ผิวเพียงภายนอกเท่านั้น และยังพบว่า ธาตุ Ca, Sr และ Zn มีการกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกัน และการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ได้ตรวจพบโลหะ Ca, Sr และ Zn ซึ่งสามารถยืนยันโลหะที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 2.047 ตารางเมตร/กรัม และมีช่องว่างระหว่างผลึก ทำให้การถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของเหลวเข้าทำปฏิกิริยาได้ดีในรูปurun

การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของ Ca/Sr/Zn ด้วยเทคนิคด้วย XRF พบว่าค่าอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากเทคนิค XRF มีค่า 0.13:0.37:1 ซึ่งแตกต่างจากอัตราส่วนโดยโมลในการทดลองของ Ca/Sr/Zn ที่เท่ากับ 0.25:0.20:1

เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วในครั้งที่ 4 พบว่าอัตราส่วนโดยโมล Ca/Sr/Zn เท่ากับ 0.05:0.13:1 แสดงให้เห็นว่าภายหลังการใช้ซ้ำมีการชะออกของโลหะ Ca และ Sr และให้ผลสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ความแรงเบสด้วยเทคนิค Hammett indicator ที่แสดงให้เห็นความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมใหม่ (Fresh catalyst) มีความแรงเบสในช่วง $9.8 < (H_-) < 15.0$ และภายหลังการใช้งานค่าความแรงเบสลดลงอยู่ในช่วง $(H_-) < 9.8$

3. ผลการทดสอบสมบัติบางประการของน้ำมันไบโอดีเซล

จากการทดสอบคุณสมบัติไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้พบว่า จุดวาบไฟ ความถ่วงจำเพาะ ความหนืด และค่าความเป็นกรด อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน สำหรับมาตรฐานของจุดหมอกไม่ได้มีในกำหนดของกรมธุรกิจพลังงาน พบว่าค่าที่ได้เท่ากับ 12°C

ข้อเสนอแนะ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิวิธพันธุ์ที่เตรียมได้ เช่น CaO/SrO/ZnO , CaO/SrO , CaO/ZnO , CaO และ SrO หลังจากการนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงแล้วควรเก็บรักษาในสภาวะที่ปราศจากความชื้นหรือหลีกเลี่ยงการสัมผัสกับอากาศ เนื่องจากการรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยากับความชื้น หรือ คาร์บอนไดออกไซด์ จะส่งผลให้เกิดสารประกอบของไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมคาร์บอเนตตามลำดับ ซึ่งจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไวในที่สุด

ควรศึกษาการวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค DTA/TGA เป็นลำดับแรก เพื่อจะทำให้ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับในขั้นตอนกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูง ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่มีคุณสมบัติตามที่ต้องการ

ควรเลือกสัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ไม่สูงมากนัก เนื่องจากการใช้ปริมาณเมทานอลที่มากเกินไปอาจจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการชะออกของตำแหน่งที่ว่องไว ส่งผลให้ไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ซ้ำได้อีก

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

กรมธุรกิจพลังงาน. 2552. กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน. ราชกิจจานุเบกษา, เล่ม 126 ตอนพิเศษ 98 ง: 43

ไกรพัฒน์ จินจจร. 2551. พลังงานหมุนเวียน. สำนักพิมพ์ ส.ส.ท., กรุงเทพฯ.

กรมส่งเสริมการเกษตร ส่วนส่งเสริมเผยแพร่พืชเศรษฐกิจ. 2553. ปาล์มน้ำมัน.

แหล่งที่มา: http://www.doae.go.th/library/html/fruit_all.html, 1 มกราคม 2553.

จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. 2547. การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, กรุงเทพฯ.

จุฑามาศ โชติพานิช. 2548. ผลของโซเดียมคลอไรด์ต่อการตกตะกอนร่วมของแคลเซียมและแมกนีเซียมไอออนในรูปของแคลเซียมคาร์บอเนตและแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ปรารค์สินันท์ โทธรัตน์. 2550. ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดเบส. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

เพียงพิศ วงศ์มณีนิล, กฤษณา แก้วยก และ อรวรรณ อยู่แท้กุล. ม.ป.ป. ศึกษากระบวนการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันทอดใช้แล้ว. วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน., กรุงเทพฯ.

สถาบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว). 2549. รอบรู้เรื่องราวไบโอดีเซล. พิมพ์พินิจการพิมพ์, สมุทรปราการ.

สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน. 2550. เอกสารประกอบการ
 อบรมเชิงปฏิบัติการ "ไบโอดีเซล" รุ่นที่ 4. สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจาก
 น้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. สงขลา.
 (อัครสำเนา)

สมชัย อัครทิวา. 2546. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. โรงพิมพ์ท็อป,
 กรุงเทพฯ.

ศิริรัตน์ ไพศาลสุทธิชล. 2553. เอกสารประกอบการสอนรายวิชาเคมีวิเคราะห์. คณะวิทยาศาสตร์
 มหาวิทยาลัยแม่โจ้. เชียงใหม่. (อัครสำเนา)

Alba-Rubio, A. A., Santamaria-Gonzalez, J., Merida-Robles, J. M., Moreno-Tost, R., Martin-
 Alonso, D., A. Jimenez-Lopez and P. Maireles-Torres. 2010. Heterogeneous
 transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts.
Catalysis Today 149: 281-287.

Alba-Rubio, A.C., Vila, F., Alonso, D.M., Ojeda, M., R. M. Mariscal and L.M. Granados. 2010.
 Deactivation of organosulfonic acid functionalized silica catalysts during
 biodiesel synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental** 95: 279-287.

Albuquerque, M. C.G., Santamaria-Gonzalez, J., Merida-Robles, J. M., Moreno-Tost, R.,
 Rodriguez Castellon, E., Jimenez-Lopez, A., Azevedo, Diana C.S., L. C. Cavalcante Jr
 and P. Maireles-Torres. 2008. MgM (M = Al and Ca) oxides as basic catalysts in
 transesterification processes. **Applied Catalysis A: General** 347: 162-168.

Antunes, Magalhães W., de O. C. Veloso and A. C. Henriques. 2008. Transesterification of
 soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today** 133-135:548-554.

Bartholomew, C.H. 2001. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**
 212: 17-60.

- Chongkhong, S., Tongurai, C., P. Chetpattananondh and C. Bunyakan. 2007. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. **Biomass and Bioenergy** 31: 563-568.
- Chuangeng, W., Kaiming, W., Yingyan, Z., H. Weiliang and Z. Ying. 2005. Preparation of strontium carbonate using special liquid-phase precipitation method. **Chemical Industry and Engineering Progress** 24 (5): 549-551.
- Dvorák, P. and J. Jandová. 2006. Zinc recovery from chloride-bearing galvanizing waste. **Acta Metallurgica Slovaca** 12, 90-94.
- Huaping, Z., Zongbin, W., Yuanxiong, C., Ping, Z., Shijie, D., L. Xiaohua and M. Zongqiang. 2006. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. **Chinese Journal of Catalysis** 27: 391-396.
- Fraile, J.M., García, N., Mayoral, J.A., E. Pires and L. Roldán. 2009. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg-Al mixed oxides: The case of transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General** 364: 87-94.
- Fraile, J.M., García, N., Mayoral, J.A., E. Pires and L. Roldán. 2010. The basicity of mixed oxides and the influence of alkaline metals: The case of transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General** 387: 67-74.
- Gryglewicz, S. 1999. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology** 70: 249-53.
- Kawashima, A., K. Matsubara and K. Honda. 2009. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. **Bioresource Technology** 100: 696-700.

- Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Park, Y.M., Kim, D.K., J.S. Lee and K.Y. Lee. 2004. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today** 93-95: 315-320.
- Koutsoukos, G. P. and G. C. Kontoyannis. 1984. Precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, **80**: 1181 - 1192
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., S. Yamanaka and J. Hidaka. 2008. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. **Applied Catalysis A: General** 334: 357-365.
- Lew, S., A.F. Sarofim and S. Flytzani. 1996. The reduction of zinc titanate and zinc oxide. **Chemical Engineering Science** Volume 47 No.6: 1421-1431.
- Lide, D. R. Ed. 1999. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. The Chemical Rubber Co.,
- Li, X., Lu, G., Guo, Y., Guo, Y., Wang, Y., Zhang, Z., X. Liu and Y. Wang. 2007. A novel solid superbase of $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel. **Catalysis Communications** 8:1969-1972.
- Liu X., He, H., Y. Wang and S. Zhu. 2007. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications** 8: 1107-1111.
- Liu, X., He, H., Wang, Y., S. Zhu and X. Piao. 2008a. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel** 87: 216-221.
- Liu, X., Piao, X., Wang, Y., S. Zhu and H. He. 2008b. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. **Fuel** 87: 1076-1082.

- Loewenthal, R.E. and G.V.R. Marais. 1976. **Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: theory and application.** Ann Arbor Science
- Ngamcharussrivichai, C., P. Totarat and K. Bunyakiat. 2008. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. **Applied Catalysis A. General** 341: 77-85.
- Pookmanee, P., Attaveerapat, I., J. Kitikul and S. Phanichphant. 2010. Effect of pH on zinc oxide powder prepared by a chemical co-precipitation method. **Advanced Materials Research** Volumes 93-94: 691-694.
- Puna, J.F., Gomes, J.F., Correia, M. J. N., S.A.P. Dias and J.C. Bordado. 2010. Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel. **Fuel** 89: 3602-3606
- Singh, K. A. and D.S. Fernando. 2008. Transesterification of soybean oil using heterogeneous catalysts. **Energy & Fuels** 22: 2067-2069.
- Singsat, I. and K. Sudsakorn. 2010. Production of biodiesel from crude palm oil using high stability solid catalyst, pp. 675-678. **In Proceedings of the GMSTEC 2010: International Conference for a Sustainable Greater Mekong Subregion.** 26-27 August 2010, KMUTT, Bangkok, Thailand.
- Taufiq-Yap, Y.H., Lee, H.V., M.Z. Hussein and R. Yunus. 2011. Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel. **Biomass and Bioenergy** 35: 827-834.
- Townley, R. W., W. B. Whitney and W. A. Felsing. 1937. The Solubilities of Barium and Strontium Carbonates in Aqueous Solutions of Some Alkali Chlorides. **J. Am. Chem. Soc.** 59 (4): 631-633.

- Wen, C. and Z. Yun. Preparation of strontium carbonate from celestite. 2000. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy** 109: 1-5
- Wen, Z., Yu, X., Tu, ST., J. Yan and E. Dahlquist. 2010. Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO_2 -MgO mixed oxides. **Bioresource Technology** 101:9570-9576.
- Xie, W. and Z. Yang. 2007. Ba-ZnO catalysts for soybean oil transesterification. **Catalysis Letters** 117: 159-165.
- Yang, Z. and W. Xie. 2007. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. **Fuel Processing Technology** 88: 631-638.
- Yan, S., H. Lu and B. Liang. 2008. Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production. **Energy & Fuels** 22: 646-651.
- Yan, S., Kim, M., O.S. Salley and S.K.Y. Ng. 2009a. Oil transesterification over calcium oxide modified with lanthanum. **Apply Catalysis a: General** 360: 163-170.
- Yan, S., O.S. Salley and K.Y.S. Ng. 2009b. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over $\text{ZnO-La}_2\text{O}_3$ catalysts. **Applied Catalysis A: General** 353: 203-212.
- Yoosuk, B., Krasae, P., Puttasawat, B., Udomsap, P., N. Viriya-empikul and K. Faungnawakij. 2010. Magnesia modified with strontium as a solid base catalyst for transesterification of palm olein. **Chemical Engineering Journal** 162: 58-66



ภาคผนวก



ตัวอย่างการคำนวณปริมาณการใช้สารตั้งต้น

ตัวอย่างการคำนวณเพื่อหาปริมาณสารตั้งต้นจากการทดลองที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุดใน
การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO

สภาวะของการทดลองที่ใช้ในการคำนวณ

ปริมาณการใช้น้ำมันปาล์มดิบ 20 กรัม ต่อ 1 กะ

อุณหภูมิ 65 °C

อัตราการกวนผสม 650 รอบ/นาที

สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 38 ต่อ 1

ปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มดิบ

ปริมาณการใช้ THF 10% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มดิบ

มวลโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันสบู่ดำ 855.37 กรัม/โมล

มวลโมเลกุลของเมทานอล 32.04 กรัม/โมล

การคำนวณหาปริมาณเมทานอลสำหรับทำปฏิกิริยา

$$m_{MeOH} = \frac{38}{855.37} \times 20 \times 32.04 \times \frac{100}{99} = 28.52$$

∴ ต้องใช้เมทานอลในการผลิตไบโอดีเซล 28.52 กรัม

การคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

$$m_{cat} = 20 \times \frac{10}{100} = 2.0$$

∴ ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2.0 กรัม

การคำนวณปริมาณการใช้ตัวทำละลายร่วม

$$m_{THF} = 20 \times \frac{10}{100} = 2.0$$

∴ ต้องใช้ตัวทำละลายร่วม (THF) 2.0 กรัม

สารตั้งต้น	ปริมาณที่ใช้
น้ำมันปาล์มดิบ	20.0 กรัม
เมทานอล	28.52 กรัม
ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO	2.00 กรัม
ตัวทำละลายร่วม (THF)	2.00 กรัม



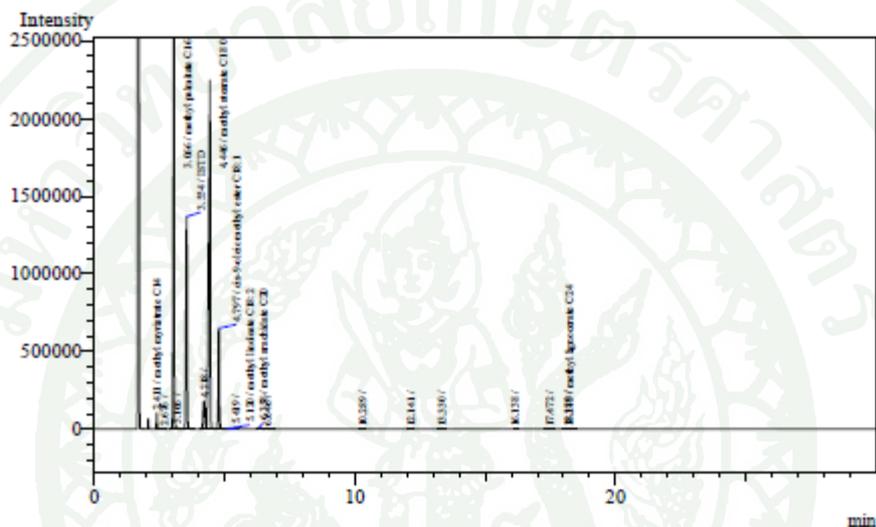
ภาคผนวก ข

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

โครมาโทแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟฟี

Analysis Date & Time : 10/6/2552 10:00:18
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : CaSrZn 800C
 Sample ID : CaSrZn 800C
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\A.kandis\10-06-09\CaSrZn 800C.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc(method for Fame)3.gcm



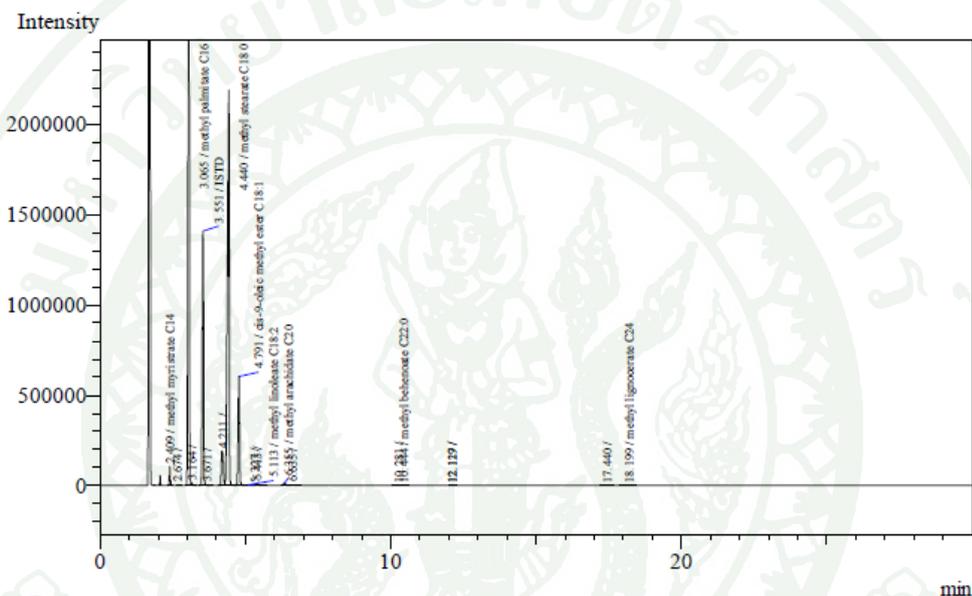
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.411	206077	103927	0.784	%	V	4	methyl myristate C:
2	2.676	8666	3552	0.033	%	V		
3	3.066	8934054	3353703	33.988	%	S	5	methyl palmitate C1
4	3.166	17114	8894	0.065	%	T		
5	3.554	4217451	1368056	16.045	%		15	ISTD
6	4.218	870520	181300	3.312	%			
7	4.446	9573045	2243916	36.419	%	SV	7	methyl stearate C18
8	4.797	2272102	648574	8.644	%	V	8	cis-9-oleic methyl es
9	5.120	14038	3188	0.053	%	V	9	methyl linoleate C18
10	5.419	48118	11386	0.183	%			
11	6.358	64038	11895	0.244	%		11	methyl arachidate C:
12	6.646	27842	4633	0.106	%	V		
13	10.289	8378	1177	0.032	%	V		
14	12.141	3141	415	0.012	%			
15	13.330	1666	200	0.006	%	V		
16	16.138	1092	191	0.004	%	V		
17	17.472	8897	740	0.034	%	S		
18	18.180	3645	717	0.014	%			
19	18.213	5797	763	0.022	%	SV	14	methyl lignocerate C
Total		26285681	7947227					

ภาพผนวกที่ ข1 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO อัตราส่วน โดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:38 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 10/6/2552 10:37:09
 User Name : Admin
 Vial# : 2
 Sample Name : CaSrZn 900C
 Sample ID : CaSrZn 900C
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\A.kandis\10-06-09\CaSrZn 900C.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc\method for Fame\3.gcm

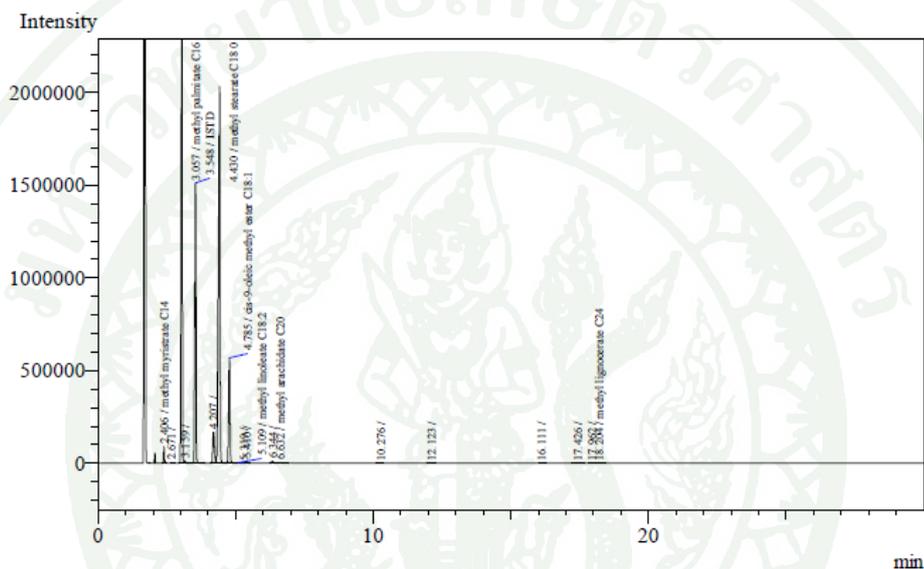


Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.409	204643	103419	0.775	%	V	4	methyl myristate C
2	2.674	9082	3756	0.034	%	V		
3	3.065	9587011	3669309	36.328	%		5	methyl palmitate C1
4	3.164	43523	14897	0.165	%	V		
5	3.551	4261520	1410347	16.148	%	SV	15	ISTD
6	3.671	1213	562	0.005	%	T		
7	4.211	910062	190570	3.449	%			
8	4.440	9070336	2189271	34.370	%	V	7	methyl stearate C18
9	4.791	2107962	604619	7.988	%	V	8	cis-9-oleic methyl es
10	5.113	14321	3201	0.054	%	V	9	methyl linoleate C18
11	5.327	1098	392	0.004	%			
12	5.413	44027	10409	0.167	%	SV		
13	6.355	66468	12425	0.252	%		11	methyl arachidate C
14	6.635	26769	4421	0.101	%	SV		
15	10.281	11828	1436	0.045	%			
16	10.444	1945	379	0.007	%	SV	12	methyl behenoate C
17	12.117	1024	284	0.004	%			
18	12.129	1048	275	0.004	%	V		
19	17.440	10519	873	0.040	%			
20	18.199	15678	960	0.059	%		14	methyl lignocerate C
Total		26390077	8221805					

ภาพผนวกที่ ข2 โครมาโตแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO อัตราส่วน โดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:3 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโทแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟฟี

Analysis Date & Time : 10/6/2552 11:14:06
 User Name : Admin
 Vial# : 3
 Sample Name : CaSrZn 1000C
 Sample ID : CaSrZn 1000C
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :
 Data Name : D:\Data\A.kandis\10-06-09\CaSrZn 1000C.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc(method for Fame)3.gcm

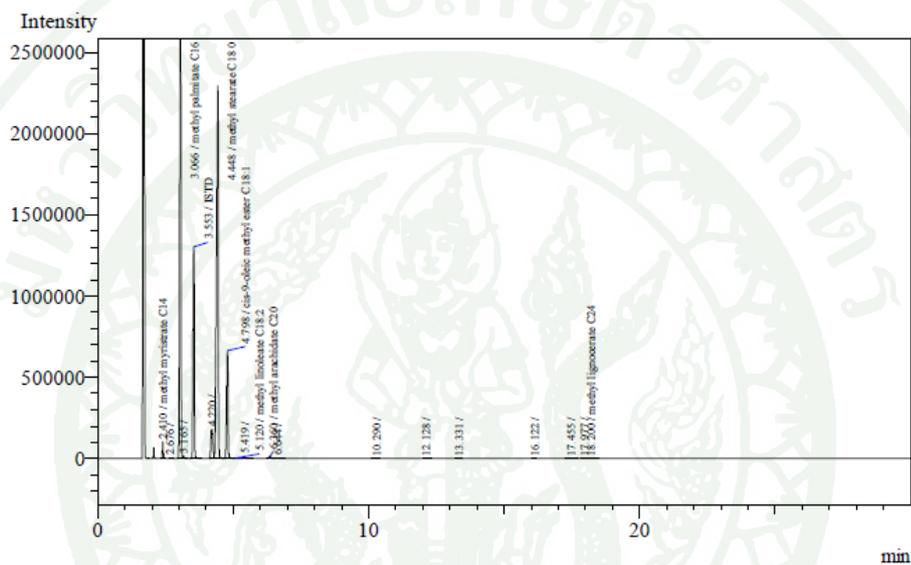


Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.406	172879	90295	0.753	%	V	4	methyl myristate C14
2	2.671	7662	3260	0.033	%	V		
3	3.057	7539231	3046734	32.858	%		5	methyl palmitate C16
4	3.159	40419	13663	0.176	%	SV		
5	3.548	4287750	1510865	18.687	%	S	15	ISTD
6	4.207	733762	167393	3.198	%			
7	4.430	8088146	2033038	35.250	%	SV	7	methyl stearate C18
8	4.785	1908719	567669	8.319	%	V	8	cis-9-oleic methyl ester C18:1
9	5.109	14510	3370	0.063	%	V	9	methyl linoleate C18:2
10	5.319	1269	421	0.006	%	V		
11	5.410	41066	10300	0.179	%	V		
12	6.344	53957	10269	0.235	%			
13	6.632	23371	4138	0.102	%	SV	11	methyl arachidate C20
14	10.276	6384	960	0.028	%			
15	12.123	2563	362	0.011	%			
16	16.111	1370	164	0.006	%			
17	17.426	8055	682	0.035	%			
18	17.962	1493	272	0.007	%			
19	18.204	12500	815	0.054	%	V	14	methyl lignocerate C14
Total		22945106	7464670					

ภาพผนวกที่ ข3 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:38 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 10/6/2552 11:50:59
 User Name : Admin
 Vial# : 4
 Sample Name : CaSrZn 1000Ct
 Sample ID : CaSrZn 1000Ct
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :
 Data Name : D:\Data\A.kandis\10-06-09\CaSrZn 1000Ct.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc(method for Fame)3.gcm

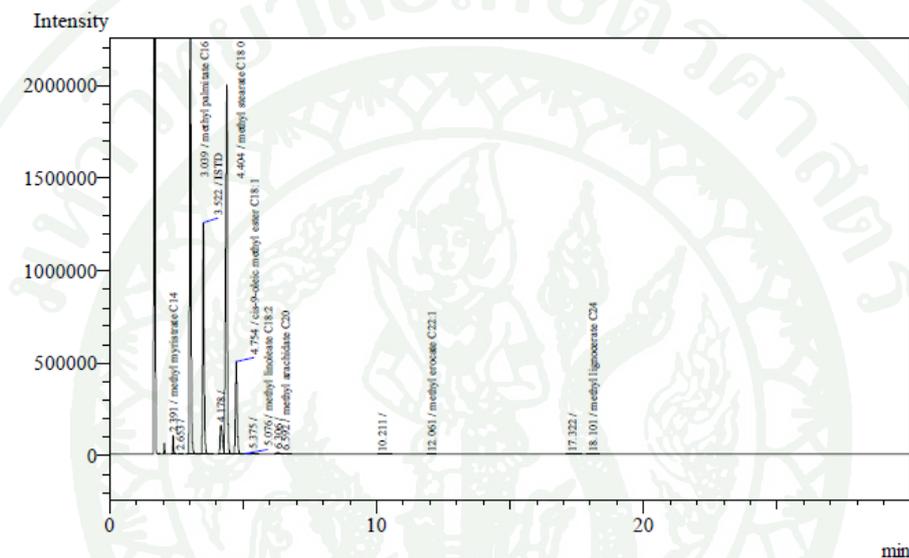


Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.410	212968	103550	0.776 %		4	methyl myristate C
2	2.676	9058	3536	0.033 %	V		
3	3.066	9373047	3416055	34.173 %	S	5	methyl palmitate C1
4	3.165	16423	8358	0.060 %	T		
5	3.553	4212874	1300774	15.360 %		15	ISTD
6	4.220	921047	179303	3.358 %			
7	4.448	10098003	2293311	36.816 %	V	7	methyl stearate C18
8	4.798	2378842	664703	8.673 %	V	8	cis-9-oleic methyl es
9	5.120	14138	3078	0.052 %	V	9	methyl linoleate C18
10	5.419	52181	11695	0.190 %	SV		
11	6.360	67917	12285	0.248 %		11	methyl arachidate C
12	6.644	29114	4693	0.106 %	SV		
13	10.290	7750	1155	0.028 %			
14	12.128	3335	425	0.012 %	S		
15	13.331	1754	212	0.006 %			
16	16.122	1284	179	0.005 %			
17	17.455	10908	855	0.040 %	S		
18	17.977	1639	299	0.006 %			
19	18.200	16177	1006	0.059 %	V	14	methyl lignocerate C
Total		27428459	8005472				

ภาพผนวกที่ ข4 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:38 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 7/10/2552 10:57:41
 User Name : Admin
 Vial# : 3
 Sample Name : 3%
 Sample ID : 3%
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :
 Data Name : D:\Data\Customer\Bkkprod. Au\07-10-09\3%.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc\method for Fame)3.gcm

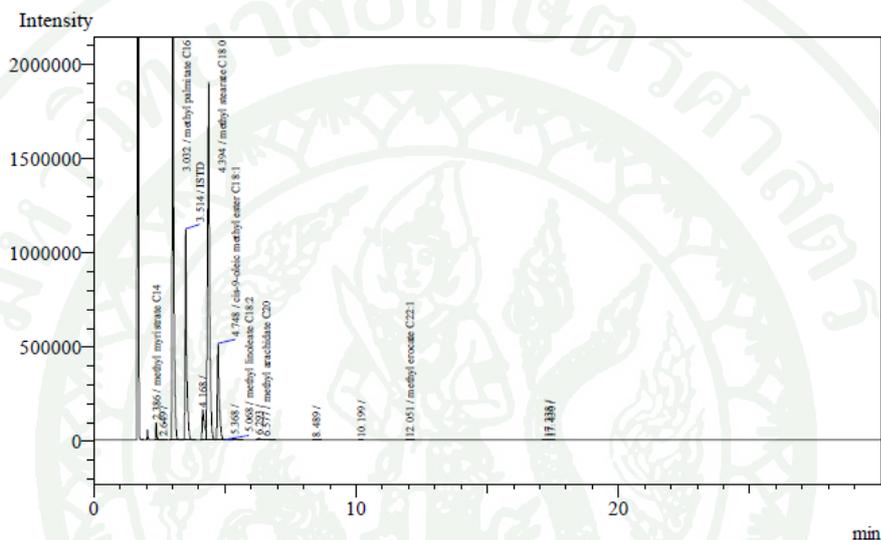


Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.391	216568	100118	0.791 %		4	methyl myristate C
2	2.653	8846	3288	0.032 %	V		
3	3.039	10063533	3344454	36.739 %	V	5	methyl palmitate C1
4	3.522	4573736	1251675	16.698 %	V	15	ISTD
5	4.178	880941	155321	3.216 %			
6	4.404	9313021	1996600	33.999 %	V	7	methyl stearate C18
7	4.754	2148383	499053	7.843 %	SV	8	cis-9-oleic methyl es
8	5.076	14219	2618	0.052 %	T	9	methyl linoleate C18
9	5.375	46532	9065	0.170 %	TV		
10	6.306	65605	8925	0.240 %			
11	6.592	25831	3457	0.094 %	V	11	methyl arachidate C
12	10.211	13204	1032	0.048 %	V		
13	12.061	2710	312	0.010 %		13	methyl erocate C22:
14	17.322	10081	700	0.037 %			
15	18.101	8527	587	0.031 %		14	methyl lignocerate C
Total		27391737	7377205				

ภาพผนวกที่ ข5 โครมาโตแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:38 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 7/10/2552 11:34:38
 User Name : Admin
 Vial# : 4
 Sample Name : 5%
 Sample ID : 5%
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :
 Data Name : D:\Data\Customer\Bkkprod. Au\07-10-09\5%.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc(method for Fame)3.gcm

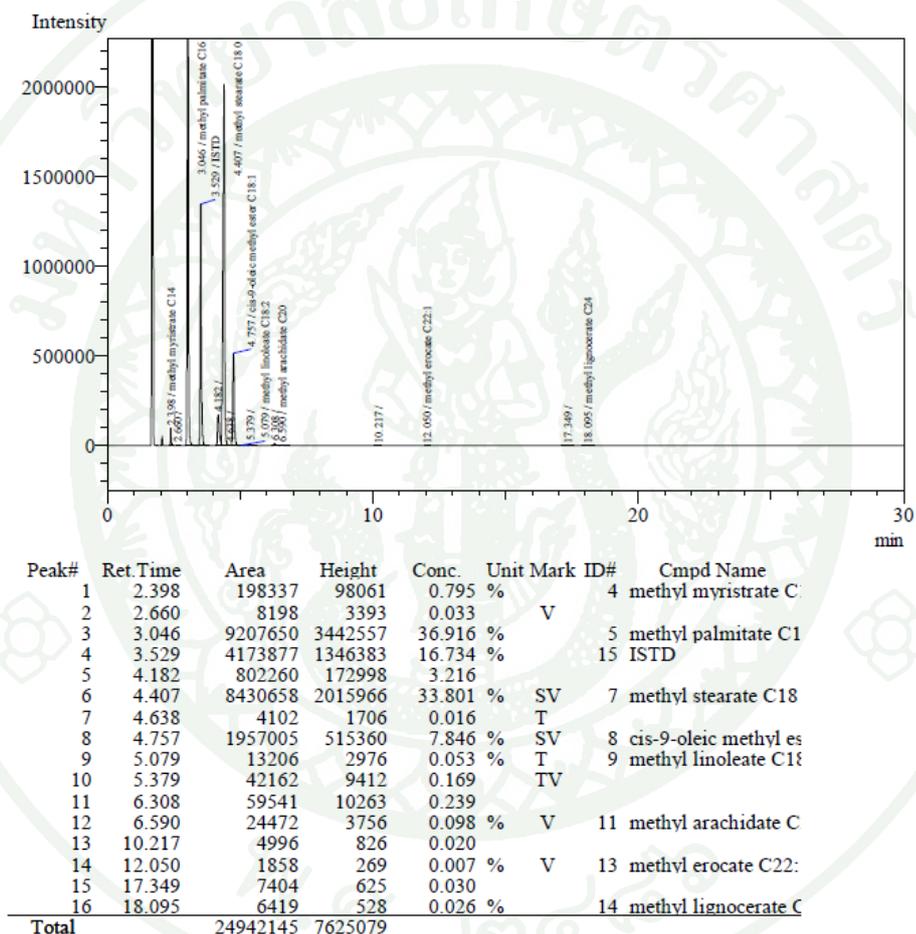


Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.386	217488	91155	0.757	%	S	4	methyl myristate C
2	2.649	9012	3056	0.031	%	T		
3	3.032	10306579	3056862	35.858	%	S	5	methyl palmitate C1
4	3.514	4463808	1117167	15.530	%	SV	15	ISTD
5	4.168	867874	158332	3.019	%			
6	4.394	10189887	1896002	35.452	%	V	7	methyl stearate C18
7	4.748	2522991	511751	8.778	%	SV	8	cis-9-oleic methyl es
8	5.068	10384	1967	0.036	%	T	9	methyl linoleate C18
9	5.368	45418	7748	0.158	%	TV		
10	6.293	65266	7820	0.227	%			
11	6.577	30019	3297	0.104	%	V	11	methyl arachidate C
12	8.489	1449	186	0.005	%	SV		
13	10.199	2281	404	0.008	%			
14	12.051	2254	242	0.008	%		13	methyl erocate C22:
15	17.338	5750	480	0.020	%	V		
16	17.430	1966	348	0.007	%	V		
Total		28742426	6856817					

ภาพผนวกที่ ข6 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:38 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 6/11/2552 10:53:38
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : cat7%
 Sample ID : cat7%
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :
 Data Name : D:\Data\A.kandis\06-11-09\cat7%.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc(method for Fame)3.gcm

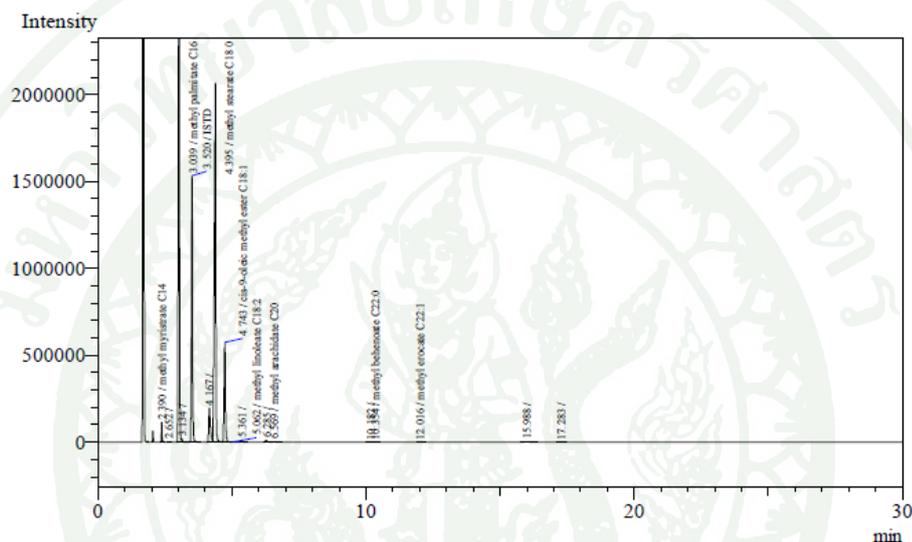


ภาพผนวกที่ ข7 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 7 อัตราส่วน โดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:38 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 16/12/2552 10:14:46
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : 6
 Sample ID : 6
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\A.kandis\16-12-09\6.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc(method for Fame)3.gcm



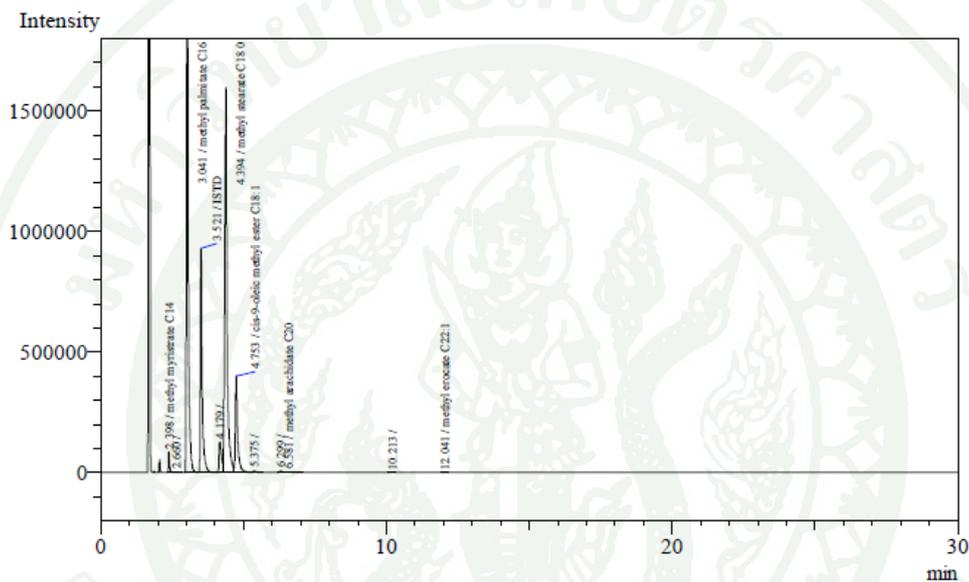
Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.390	212135	113825	0.843	%	V	4	methyl myristate C
2	2.652	8622	3909	0.034	%	V		
3	3.039	9361028	3741581	37.196	%	S	5	methyl palmitate C1
4	3.134	8003	5777	0.032	%	T		
5	3.520	4266664	1533251	16.954	%	V	15	ISTD
6	4.167	816743	195511	3.245	%			
7	4.395	8327432	2065754	33.089	%	SV	7	methyl stearate C18
8	4.743	1967232	574974	7.817	%	SV	8	cis-9-oleic methyl es
9	5.062	13176	3185	0.052	%	T	9	methyl linoleate C18
10	5.361	43814	10384	0.174	%	TV		
11	6.285	56987	10173	0.226	%			
12	6.569	24837	3949	0.099	%	SV	11	methyl arachidate C
13	10.182	9214	994	0.037	%	V		
14	10.354	1657	297	0.007	%	V	12	methyl behenoate C:
15	12.016	4241	537	0.017	%		13	methyl erocate C22:
16	15.988	39844	2507	0.158	%	V		
17	17.283	5142	460	0.020	%			
Total		25166771	8267068					

ภาพผนวกที่ ข8 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:6 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโทแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟฟี

Analysis Date & Time : 16/12/2552 10:51:38
 User Name : Admin
 Vial# : 2
 Sample Name : 12
 Sample ID : 12
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\A.kandis\16-12-09\12.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc(method for Fame)3.gcm



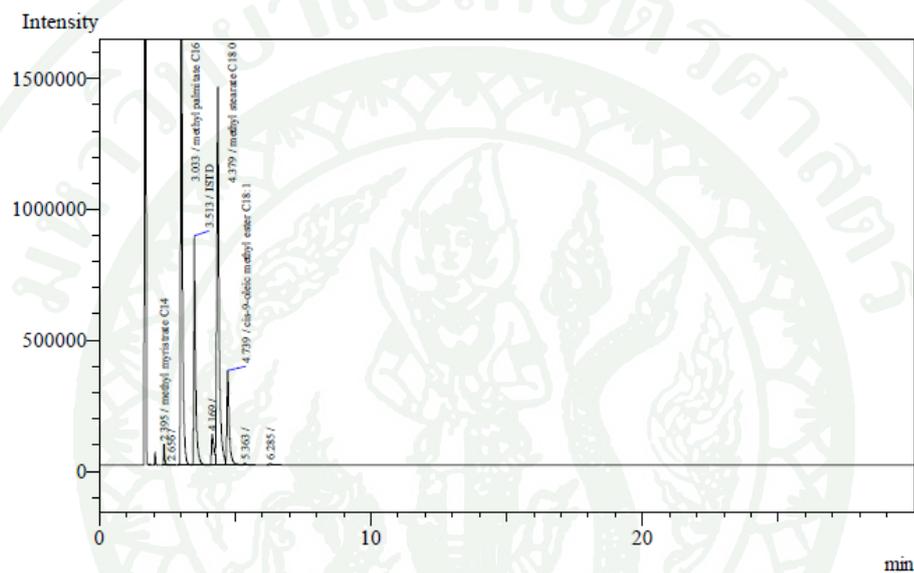
Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.398	219636	85485	0.831 %	S		4	methyl myristate C14
2	2.660	8828	2754	0.033 %	TV			
3	3.041	9978907	2756711	37.764 %	V		5	methyl palmitate C16
4	3.521	4085249	929467	15.460 %	V		15	ISTD
5	4.179	697260	128126	2.639 %				
6	4.394	9131189	1598095	34.556 %	V		7	methyl stearate C18
7	4.753	2172999	399923	8.223 %	V		8	cis-9-oleic methyl ester C18:1
8	5.375	40426	7122	0.153 %				
9	6.299	51474	6150	0.195 %				
10	6.581	33055	3034	0.125 %	SV		11	methyl arachidate C20
11	10.213	2205	320	0.008 %				
12	12.041	3093	329	0.012 %			13	methyl erocate C22:1
Total		26424321	5917516					

ภาพผนวกที่ ข9 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:12 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 17/12/2552 11:34:23
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : 18/1
 Sample ID : 18/1
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\A.kandis\17-12-09\18.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc(method for Fame)3.gcm



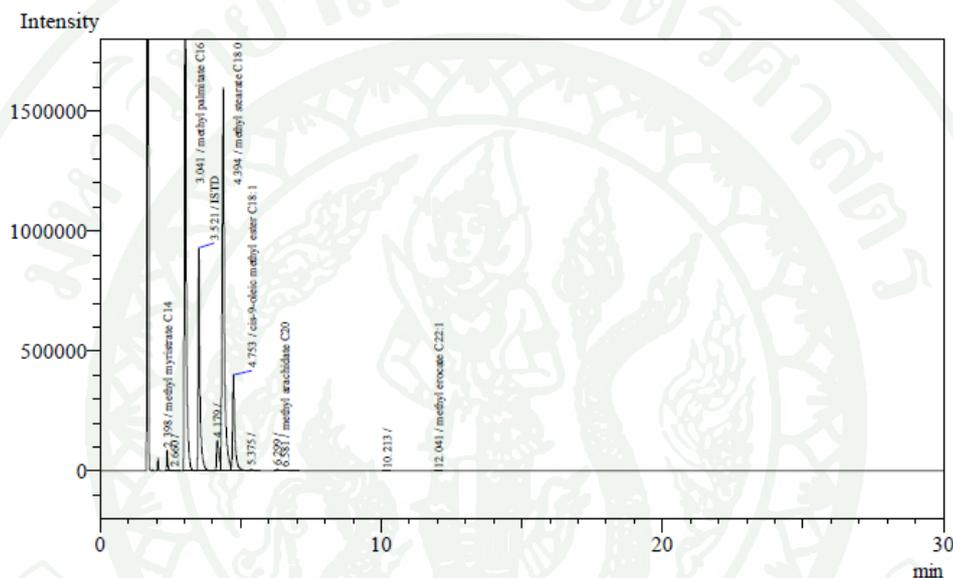
Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.395	208502	79014	0.815 %		4	methyl myristate C
2	2.656	7925	2477	0.031			
3	3.033	9607515	2514567	37.572 %		5	methyl palmitate C1
4	3.513	4068528	875245	15.911 %	V	15	ISTD
5	4.169	666323	117611	2.606			
6	4.379	8820707	1442951	34.495 %	V	7	methyl stearate C18
7	4.739	2114829	361298	8.271 %	SV	8	cis-9-oleic methyl es
8	5.363	38558	6521	0.151	T		
9	6.285	37813	5059	0.148			
Total		25570700	5404743				

ภาพผนวกที่ ข10 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:18 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 16/12/2552 10:51:38
 User Name : Admin
 Vial# : 2
 Sample Name : 12
 Sample ID : 12
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\A.kandis\16-12-09\12.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc\method for Fame\3.gcm

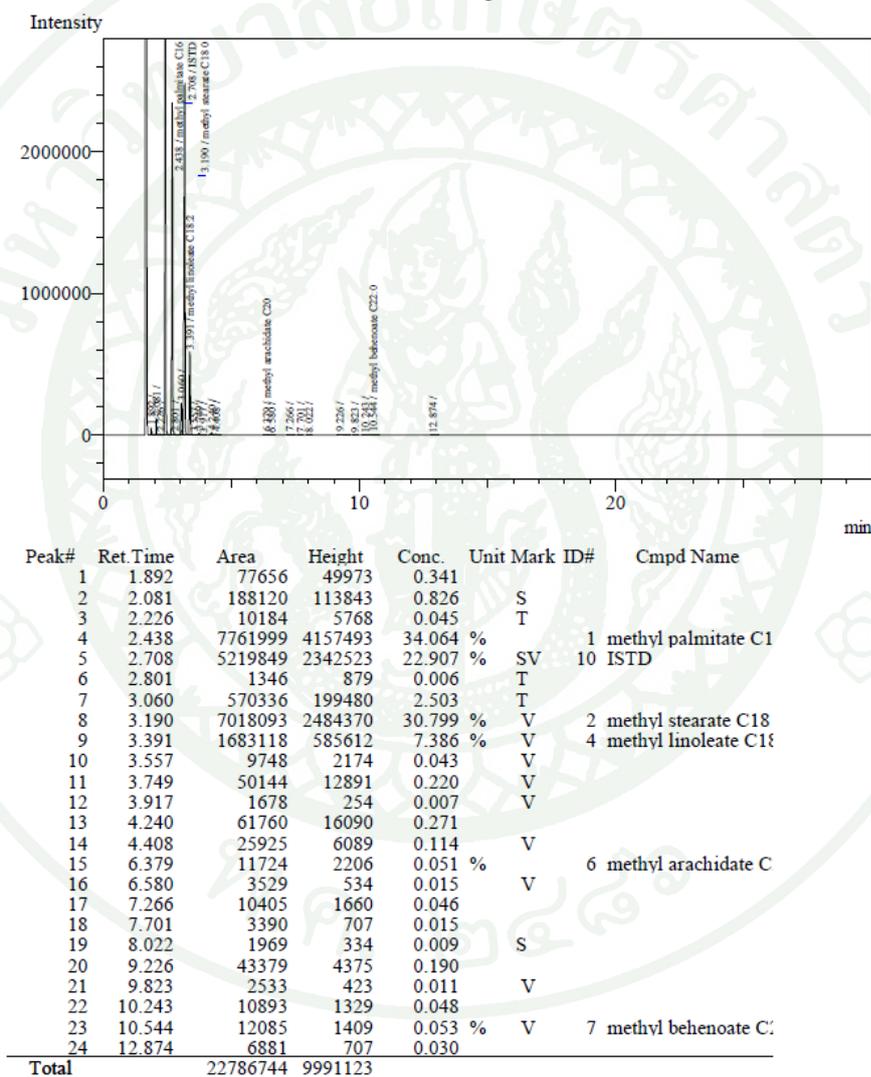


Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.398	219636	85485	0.831 %	S		4	methyl myristate C
2	2.660	8828	2754	0.033 %	TV			
3	3.041	9978907	2756711	37.764 %			5	methyl palmitate C1
4	3.521	4085249	929467	15.460 %	V		15	ISTD
5	4.179	697260	128126	2.639 %				
6	4.394	9131189	1598095	34.556 %	V		7	methyl stearate C18
7	4.753	2172999	399923	8.223 %	V		8	cis-9-oleic methyl es
8	5.375	40426	7122	0.153 %				
9	6.299	51474	6150	0.195 %				
10	6.581	33055	3034	0.125 %	SV		11	methyl arachidate C
11	10.213	2205	320	0.008 %				
12	12.041	3093	329	0.012 %			13	methyl erocate C22
Total		26424321	5917516					

ภาพผนวกที่ ข11 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้
 ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 อัตราส่วนโดย
 โมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:21 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และ
 อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

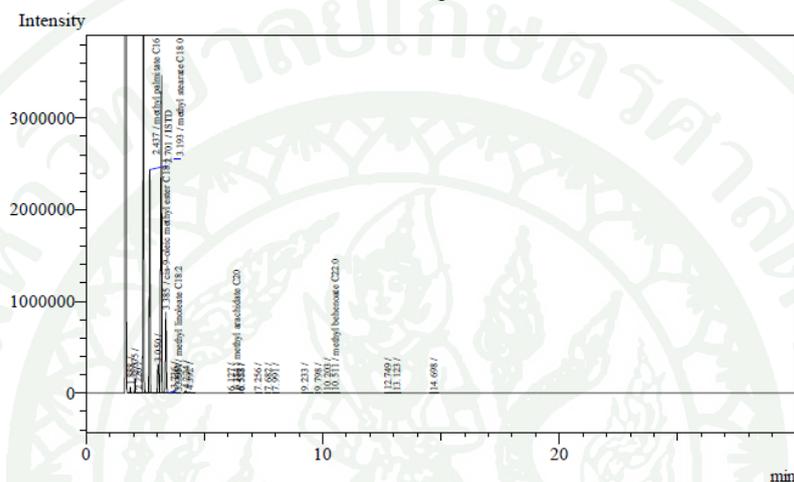
Analysis Date & Time : 11/6/2553 10:57:59
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : ji110653_1
 Sample ID : ji110653_1
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :
 Data Name : D:\Data\Custromer\2553\June53\11-6-53\ji110653_1.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc\fname short column.gcm



ภาพผนวกที่ ข12 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:18 เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 11/6/2553 11:29:51
 User Name : Admin
 Vial# : 2
 Sample Name : j1110653_2
 Sample ID : j1110653_2
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :
 Data Name : D:\Data\Custromer\2553\June53\11-6-53\j1110653_2.gcd
 Method Name : D:\Data\bse\fname short column.gcm



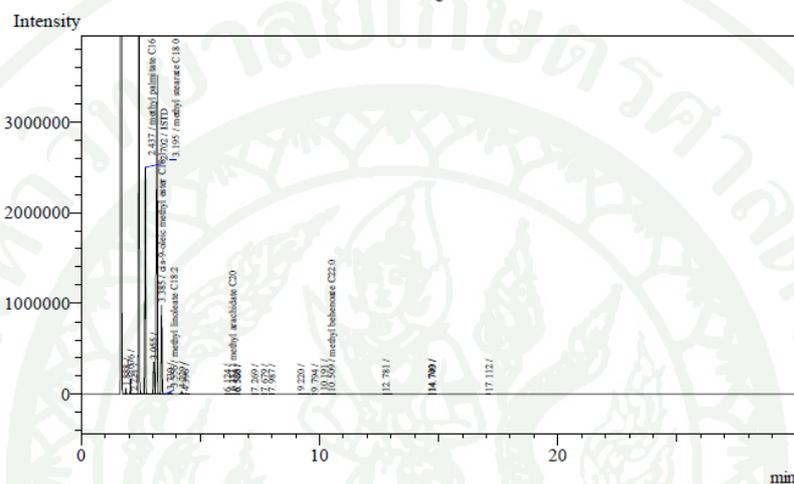
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	1.888	99526	63643	0.321				
2	2.075	262401	159876	0.847				
3	2.220	14559	8085	0.047		V		
4	2.437	11168093	5767019	36.055	%		10	1 methyl palmitate C18:1
5	2.701	5131388	2434896	16.566	%	SV		10 ISTD
6	3.050	1061518	315709	3.427		V		
7	3.193	10402610	3464858	33.583	%	V		2 methyl stearate C18:2
8	3.385	2477933	879896	8.000	%	V		3 cis-9-oleic methyl es
9	3.544	11310	2572	0.037	%	V		4 methyl linoleate C18:2
10	3.736	69621	17861	0.225		V		
11	3.905	2042	341	0.007		V		
12	4.224	90956	25318	0.294				
13	4.392	38133	9347	0.123		V		
14	6.127	1025	244	0.003				
15	6.354	18027	3609	0.058	%			6 methyl arachidate C
16	6.523	2572	821	0.008		V		
17	6.558	4331	893	0.014		V		
18	7.256	8602	1388	0.028				
19	7.682	3898	811	0.013				
20	7.991	3368	591	0.011				
21	9.233	21769	2449	0.070		S		
22	9.798	2760	464	0.009				
23	10.203	17656	2408	0.057				
24	10.511	12844	1650	0.041	%	V		7 methyl behenoate C22:0
25	12.749	36017	2865	0.116				
26	13.123	4481	501	0.014		V		
27	14.698	7973	713	0.026				
Total		30975413	13168828					

ภาพผนวกที่ ข13 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:18 เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 11/6/2553 12:01:46
 User Name : Admin
 Vial# : 3
 Sample Name : j1110653_3
 Sample ID : j1110653_3
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\Customer\2553\June53\11-6-53\j1110653_3.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc\ame short column.gcm



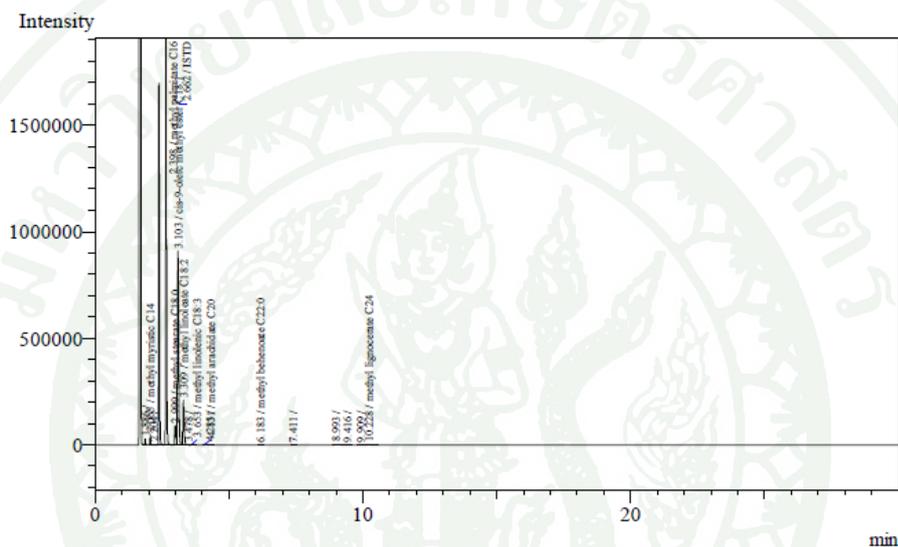
Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	1.888	100028	65364	0.319				
2	2.076	266901	168716	0.852		S		
3	2.221	14329	8643	0.046		T		
4	2.437	11344005	5882323	36.229	%			1 methyl palmitate C16
5	2.702	5110842	2491090	16.322	%	SV	10	ISTD
6	3.055	1103185	352129	3.523		V		
7	3.195	10528523	3506656	33.624	%	V		2 methyl stearate C18
8	3.385	2508785	978806	8.012	%	V		3 cis-9-oleic methyl ester
9	3.556	10548	2562	0.034	%	V		4 methyl linoleate C18
10	3.739	68602	17846	0.219		V		
11	4.229	92376	31672	0.295		V		
12	4.396	39068	11205	0.125		V		
13	6.124	1173	264	0.004				
14	6.353	18653	4350	0.060	%			6 methyl arachidate C20
15	6.528	2882	834	0.009		V		
16	6.560	3582	933	0.011		V		
17	7.269	5733	951	0.018				
18	7.679	4552	995	0.015				
19	7.987	3286	690	0.010				
20	9.220	24830	2866	0.079		S		
21	9.794	2583	473	0.008				
22	10.191	18023	2905	0.058				
23	10.509	13175	2027	0.042	%	S		7 methyl behenoate C22
24	12.781	19881	1965	0.063				
25	14.700	2244	465	0.007		V		
26	14.743	2247	402	0.007		V		
27	17.112	2262	277	0.007		V		
Total		31312298	13537409					

ภาพผนวกที่ ข14 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:18 เวลาทำปฏิกิริยา 90 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 9/7/2553 13:06:03
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : ji090753_1
 Sample ID : ji090753_1
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\Customer\2553\July53\9-7-53\ji090753_1.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc\ fame short column1.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	1.886	38812	26575	0.326				
2	2.065	77646	49166	0.653 %	S	1	methyl myristic C14	
3	2.204	4688	2807	0.039	S			
4	2.398	3071658	1696505	25.835 %	S	2	methyl palmitate C16	
5	2.662	4893993	2178240	41.163 %	V	12	ISTD	
6	2.999	272218	88729	2.290 %	V	4	methyl stearate C18	
7	3.103	2736363	911010	23.015 %	V	5	cis-9-oleic methyl es	
8	3.309	672243	210380	5.654 %	SV	6	methyl linoleate C18	
9	3.478	3416	1054	0.029	T			
10	3.653	21335	6036	0.179 %	T	7	methyl linolenic C18	
11	4.131	22859	4852	0.192 %		8	methyl arachidate C	
12	4.285	10560	2058	0.089	V			
13	6.183	2896	560	0.024 %		9	methyl behenoate C	
14	7.411	3976	732	0.033				
15	8.993	38443	3278	0.323				
16	9.416	4718	593	0.040	V			
17	9.909	2386	283	0.020				
18	10.228	11138	1009	0.094 %		11	methyl lignocerate C	
Total		11889348	5183867					

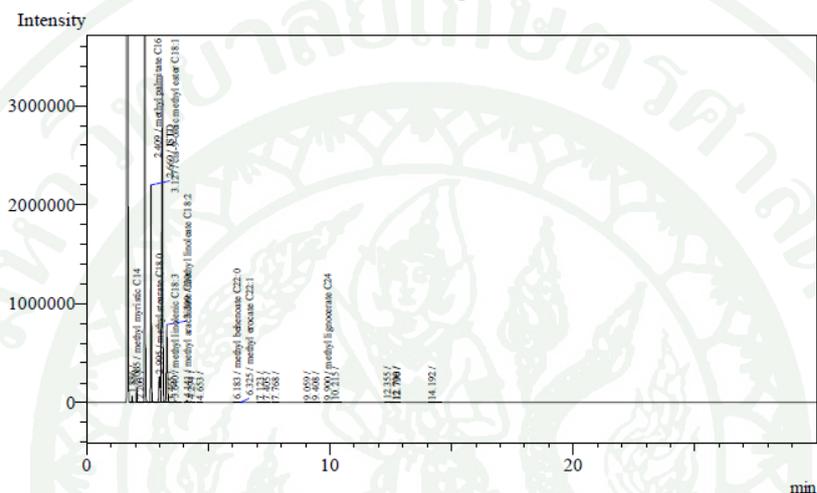
ภาพผนวกที่ ข15 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยา CaO/ZnO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง
 น้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:18 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65
 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 9/7/2553 13:37:57
 User Name : Admin
 Vial# : 2
 Sample Name : ji090753_2
 Sample ID : ji090753_2
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\Custromer\2553\July53\9-7-53\ji090753_2.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc\fname short column1.gcm



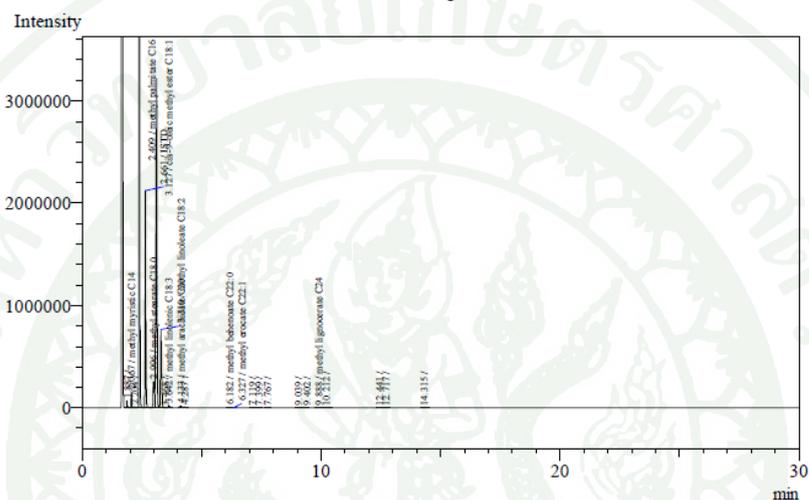
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	1.886	101191	66380	0.338				
2	2.065	257063	158357	0.858	%		1	methyl myristic C14
3	2.203	14333	7881	0.048		V		
4	2.409	10839082	5626582	36.161	%		2	methyl palmitate C1
5	2.660	4891460	2197600	16.319	%	SV	12	ISTD
6	2.995	981637	262253	3.275	%	V	4	methyl stearate C18
7	3.127	10114443	3297999	33.744	%	V	5	cis-9-oleic methyl es
8	3.309	2426953	789742	8.097	%	SV	6	methyl linoleate C18
9	3.465	3710	909	0.012		T		
10	3.640	63008	15507	0.210	%	T	7	methyl linolenic C18
11	4.141	87095	19706	0.291	%		8	methyl arachidate C
12	4.294	36359	7420	0.121	%	V		
13	4.653	1193	212	0.004				
14	6.183	17475	3363	0.058	%		9	methyl behenoate C
15	6.325	4824	782	0.016	%	V	10	methyl erocate C22:
16	7.123	6697	888	0.022				
17	7.405	5984	1118	0.020		V		
18	7.768	3735	602	0.012				
19	9.059	7786	998	0.026				
20	9.408	3465	603	0.012				
21	9.900	16045	1974	0.054	%		11	methyl lignocerate C
22	10.215	14941	1722	0.050		V		
23	12.355	51286	3791	0.171				
24	12.700	1688	673	0.006		V		
25	12.736	3690	618	0.012		V		
26	14.192	19195	1403	0.064				
Total		29974338	12469083					

ภาพผนวกที่ ข16 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 อัตราส่วน โดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:18 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 9/7/2553 14:09:54
 User Name : Admin
 Vial# : 3
 Sample Name : ji090753_3
 Sample ID : ji090753_3
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\Custromer\2553\July53\9-7-53\ji090753_3.gcd
 Method Name : D:\Data\bscl\ame short column1.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	1.887	104671	67560	0.344			
2	2.067	261978	157313	0.862 %		1	methyl myristic C14
3	2.204	14477	7755	0.048	SV		
4	2.409	11000357	5532969	36.196 %		2	methyl palmitate C16
5	2.661	4889007	2119254	16.087 %	SV	12	ISTD
6	2.996	941942	255100	3.099 %	V	4	methyl stearate C18
7	3.127	10395460	3220331	34.206 %	V	5	cis-9-oleic methyl es
8	3.310	2477365	767603	8.152 %	SV	6	methyl linoleate C18
9	3.468	2886	791	0.009	T		
10	3.642	63619	15665	0.209 %	T	7	methyl linolenic C18
11	4.133	88457	17590	0.291 %		8	methyl arachidate C
12	4.287	37460	6998	0.123	V		
13	6.182	17518	2918	0.058 %		9	methyl behenoate C
14	6.327	3919	742	0.013 %	V	10	methyl erocate C22:
15	7.119	8588	1022	0.028			
16	7.399	6234	1041	0.021	V		
17	7.767	3105	472	0.010			
18	9.039	10631	1187	0.035			
19	9.402	3109	520	0.010			
20	9.888	15008	1666	0.049 %		11	methyl lignocerate C
21	10.212	13489	1341	0.044	V		
22	12.441	22153	1859	0.073			
23	12.717	3069	483	0.010	V		
24	14.315	6210	511	0.020			
Total		30390712	12182691				

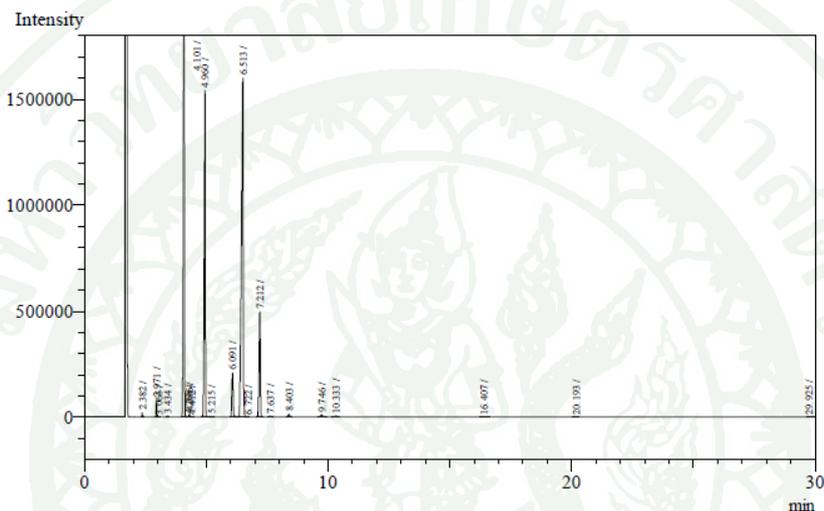
ภาพผนวกที่ ข17 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยา SrO/ZnO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง
 น้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:18 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65
 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 4/11/2553 12:28:21
 User Name : Admin
 Vial# : 3
 Sample Name : in041153_3
 Sample ID : in041153_3
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\Customer\2553\Nov53\4-11-53\in041153_3.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc(method for Fame)4.gcm



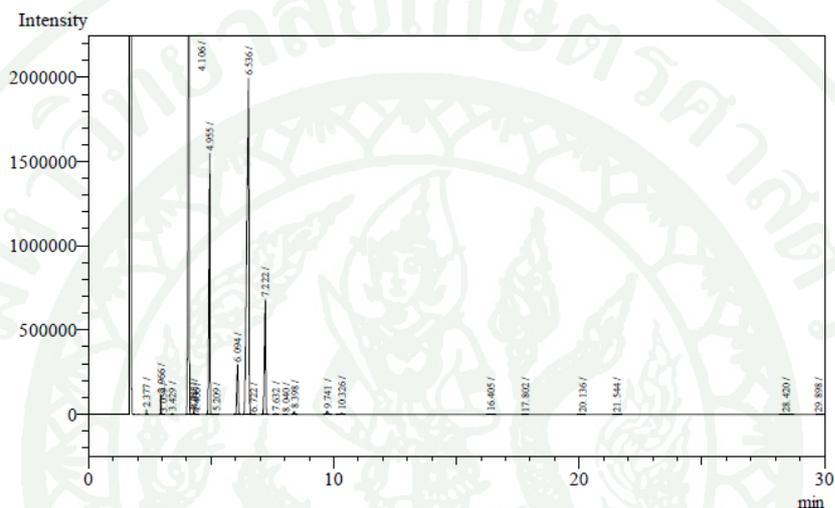
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.382	30776	19768	0.133	V			
2	2.971	150014	82617	0.647	V			
3	3.065	1012	532	0.004	V			
4	3.434	8346	3957	0.036	V			
5	4.101	7272660	2670012	31.383	V			
6	4.268	5484	2734	0.024	V			
7	4.316	33436	13684	0.144	V			
8	4.412	2051	749	0.009	V			
9	4.960	4884080	1542638	21.076	V			
10	5.215	6218	1977	0.027	V			
11	6.091	797648	208389	3.442	V			
12	6.513	7920184	1600496	34.177	V			
13	6.722	1024	348	0.004	V			
14	7.212	1876290	495610	8.096	V			
15	7.637	19645	4790	0.085	V			
16	8.403	52634	12389	0.227	V			
17	9.746	67005	12262	0.289	S			
18	10.333	27915	4771	0.120	V			
19	16.407	11208	1192	0.048	V			
20	20.193	2991	342	0.013	V			
21	29.925	3500	289	0.015	V			
Total		23174121	6679546					

ภาพผนวกที่ ข18 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:18 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 12/11/2553 11:08:12
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : in121153_1
 Sample ID : in121153_1
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\Custromer\2553\Nov53\12-11-53\in121153_1.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc(method for Fame)4.gcm



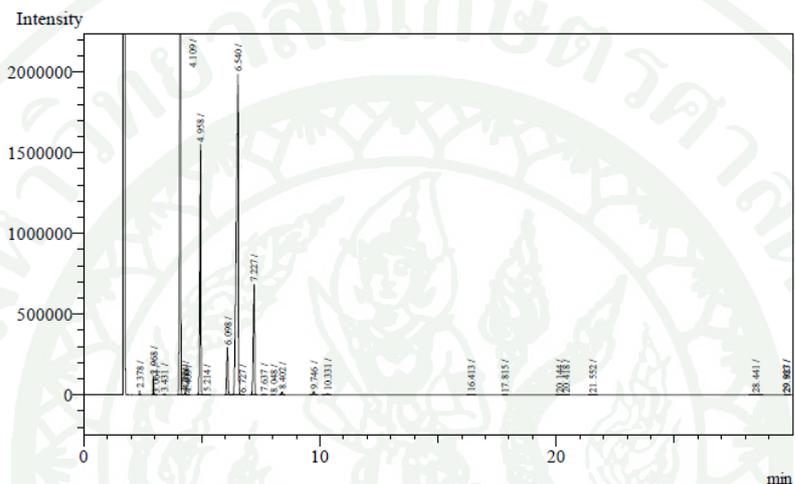
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.377	41202	26494	0.134	V		
2	2.966	205883	115378	0.671			
3	3.059	1468	734	0.005	V		
4	3.429	11328	5513	0.037			
5	4.106	10092629	3337870	32.883			
6	4.263	7683	3930	0.025	V		
7	4.311	46563	19488	0.152	V		
8	4.406	2934	1099	0.010	V		
9	4.955	4863279	1548399	15.845			
10	5.209	8103	2801	0.026			
11	6.094	1131282	295914	3.686			
12	6.536	11334340	1995710	36.929			
13	6.722	2374	664	0.008	V		
14	7.222	2663395	683794	8.678			
15	7.632	19637	5393	0.064			
16	8.040	1309	338	0.004			
17	8.398	73326	17502	0.239	V		
18	9.741	96702	19954	0.315			
19	10.326	40440	7529	0.132			
20	16.405	16888	2010	0.055			
21	17.802	1313	173	0.004			
22	20.136	5010	551	0.016			
23	21.544	3284	323	0.011			
24	28.420	16100	1106	0.052			
25	29.898	5728	600	0.019			
Total		30692200	8093267				

ภาพผนวกที่ ข19 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:18 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโทแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟฟี

Analysis Date & Time : 12/11/2553 11:40:06
 User Name : Admin
 Vial# : 2
 Sample Name : in121153_2
 Sample ID : in121153_2
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\Customer\2553\Nov53\12-11-53\in121153_2.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc(method for Fame)4.gcm



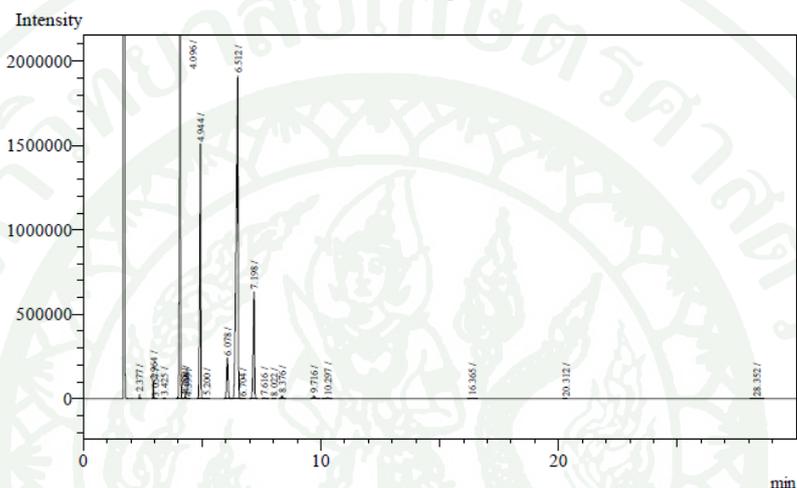
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.378	41300	26505	0.135		V		
2	2.968	205561	114694	0.670				
3	3.061	1411	731	0.005		V		
4	3.431	11264	5506	0.037				
5	4.109	10091834	3386919	32.894		V		
6	4.266	8084	3977	0.026		V		
7	4.314	46417	19797	0.151		V		
8	4.409	3064	1123	0.010		V		
9	4.958	4846578	1552840	15.797		S		
10	5.214	8172	2816	0.027		T		
11	6.098	1128977	295562	3.680				
12	6.540	11330565	1986168	36.932				
13	6.727	1863	587	0.006		V		
14	7.227	2675357	683190	8.720				
15	7.637	19640	5151	0.064				
16	8.048	1403	353	0.005				
17	8.402	73948	17647	0.241		V		
18	9.746	96441	19542	0.314				
19	10.331	40413	7372	0.132				
20	16.413	16997	2074	0.055				
21	17.815	1654	215	0.005				
22	20.144	2492	285	0.008				
23	20.418	1827	237	0.006				
24	21.552	3423	331	0.011				
25	28.441	16793	1114	0.055		V		
26	29.887	2998	512	0.010				
27	29.923	1140	429	0.004		V		
Total		30679616	8135677					

ภาพผนวกที่ ข20 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้แล้วในครั้งที่ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:18 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 15/11/2553 12:02:54
 User Name : Admin
 Vial# : 4
 Sample Name : in151153_4
 Sample ID : in151153_4
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Data\Customer\2553\Nov53\15-11-53\in151153_4.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc(method for Fame)4.gcm

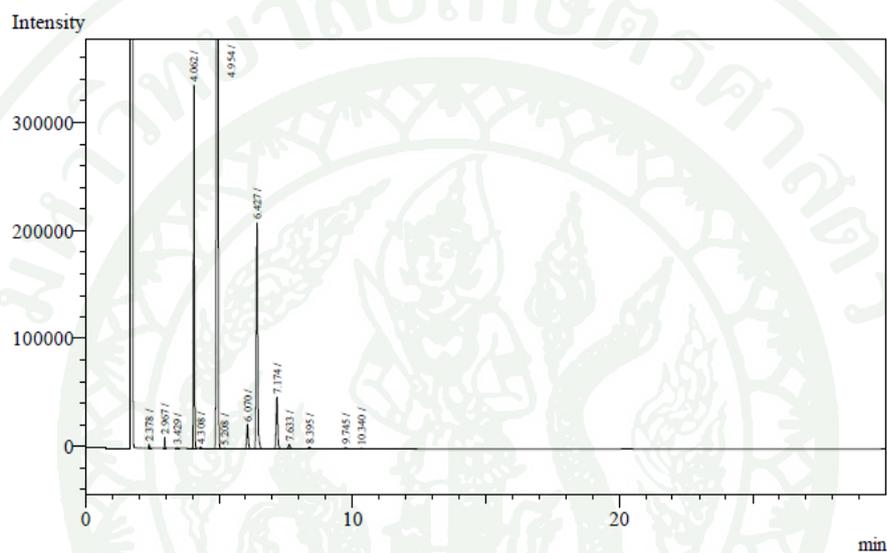


Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.377	38701	23304	0.132		V		
2	2.964	193743	98609	0.662				
3	3.057	1269	624	0.004		V		
4	3.425	10625	4624	0.036				
5	4.096	9536755	3163223	32.592				
6	4.258	6538	3482	0.022		V		
7	4.304	45030	16600	0.154		V		
8	4.399	2980	982	0.010		V		
9	4.944	4830499	1508514	16.508				
10	5.200	7815	2407	0.027				
11	6.078	1074378	240946	3.672				
12	6.512	10731148	1912150	36.674				
13	6.704	2513	619	0.009		V		
14	7.198	2528049	632328	8.640				
15	7.616	19784	4592	0.068				
16	8.022	1020	264	0.003				
17	8.376	69394	15740	0.237				
18	9.716	92360	15968	0.316		S		
19	10.297	37889	5968	0.129				
20	16.365	15772	1602	0.054		S		
21	20.312	1107	223	0.004				
22	28.352	13814	837	0.047				
Total		29261183	7653606					

ภาพผนวกที่ ข21 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้แล้วในครั้งที่ 2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:18 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

โครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี

Analysis Date & Time : 17/11/2553 11:53:59
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : in171153_1
 Sample ID : in171153_1
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :
 Data Name : D:\Data\Customer\2553\Nov53\17-11-53\in171153_1.gcd
 Method Name : D:\Data\bsc(method for Fame)4.gcm



Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.378	6172	3883	0.090	V		
2	2.967	18375	10012	0.268			
3	3.429	1520	700	0.022			
4	4.062	822998	336530	11.990			
5	4.308	3988	1521	0.058	V		
6	4.954	4907563	1517289	71.497			
7	5.208	1036	220	0.015	V		
8	6.070	84516	22488	1.231			
9	6.427	789342	209578	11.500			
10	7.174	192336	47593	2.802			
11	7.633	19138	3978	0.279			
12	8.395	7922	1767	0.115			
13	9.745	6364	1040	0.093			
14	10.340	2719	411	0.040	V		
Total		6863989	2157010				

ภาพผนวกที่ ข22 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้แล้วในครั้งที่ 3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่ 1:18 เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส



ภาคผนวก ค
การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

การคำนวณปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี โดยใช้วิธี internal standard (methyl caprylate, C8:0) ตามมาตรฐาน EN ISO 5508

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

โดย

$\sum A$ = ผลรวมของพื้นที่ใต้กราฟตั้ง C8:0 ถึง C18:2

A_{EI} = พื้นที่ใต้กราฟของ C8:0

C_{EI} = ความเข้มข้นของ C8:0 ที่ใช้ (มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร)

V_{EI} = ปริมาตร C8:0 ที่ใช้ (ไมโครลิตร)

m = น้ำหนักไบโอดีเซล (มิลลิกรัม)

$$\text{Yield (\%)} = (\%FAME \times W_i) / W_0$$

โดย

W_i = น้ำหนักไบโอดีเซล (กรัม)

W_0 = น้ำหนักน้ำมันเริ่มต้น (กรัม)

ตัวอย่างการคำนวณ ผลการทดลอง ที่ 1

Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Compd Name
1	2.410	212968	103550	0.776	%		4	methyl myristate C:
2	2.676	9058	3536	0.033		V		
3	3.066	9373047	3416055	34.173	%	S	5	methyl palmitate C1
4	3.165	16423	8358	0.060		T		
5	3.553	4212874	1300774	15.360	%		15	ISTD
6	4.220	921047	179303	3.358				
7	4.448	10098003	2293311	36.816	%	V	7	methyl stearate C18
8	4.798	2378842	664703	8.673	%	V	8	cis-9-oleic methyl es
9	5.120	14138	3078	0.052	%	V	9	methyl linoleate C18
10	5.419	52181	11695	0.190		SV		
11	6.360	67917	12285	0.248	%		11	methyl arachidate C:
12	6.644	29114	4693	0.106		SV		
13	10.290	7750	1155	0.028				
14	12.128	3335	425	0.012		S		
15	13.331	1754	212	0.006				
16	16.122	1284	179	0.005				
17	17.455	10908	855	0.040		S		
18	17.977	1639	299	0.006				
19	18.200	16177	1006	0.059	%	V	14	methyl lignocerate C
Total		27428459	8005472					

จากสูตรการคำนวณเมทิลเอสเทอร์

$$\begin{aligned} \sum A &= 212968+9058+9373047+16423+4212874+921047+10098003+2378842 \\ &\quad +14138+52181+67917+29114+7750+3335+1754+1284+10908+1639+16177 \\ &= 27428459 \end{aligned}$$

$$A_{EI} = 4212874$$

$$C_{EI} = 10.004 \text{ mg/ml}$$

$$V_{EI} = 1 \text{ ml}$$

$$m = 55 \text{ mg}$$

แทนค่าทั้งหมดลงในสมการ

$$\%FAME = \frac{27428459 - 4212874}{4212874} \times \frac{10.004 \times 1}{55} \times 100\%$$

$$= 100\%$$

$$\% \text{ Yield} = 100 \times 12.001 / 20.018$$

$$= 59.95\%$$



ภาคผนวก ง
การลดยางเหนียวในน้ำมันปาล์มดิบ

การลดยางเหนียวในน้ำมันปาล์มดิบ

1. การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

สภาวะของการทดลองที่ใช้ในการคำนวณ

ปริมาณการใช้น้ำมันสบู่อัด 100 กรัม ต่อ 1 กะ

อุณหภูมิ 65 °C

อัตราการกวนผสม 450 รอบ/นาที

ปริมาณการใช้สารละลายกรดฟอสฟอริกเจือจาง(ความเข้มข้น 10 % โดยน้ำหนัก) 2 % โดยน้ำหนักของน้ำมันสบู่อัด

การคำนวณปริมาณสารละลายกรดฟอสฟอริกที่ใช้สำหรับทำปฏิกิริยา

$$m_{acid} = 100 \times \frac{2}{100} = 2.00$$

สารตั้งต้น	ปริมาณที่ใช้
น้ำมันปาล์มดิบ	100.0 กรัม
สารละลายกรดฟอสฟอริกเจือจาง	2.00 กรัม

2. ขั้นตอนการลดยางเหนียวในน้ำมันปาล์มดิบ

จากการคำนวณการใช้ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ใน 1 กะ ซึ่งขั้นตอนการลดยางเหนียวในน้ำมันปาล์มดิบมีกระบวนการดังต่อไปนี้

2.1 นำน้ำมันปาล์มดิบ 100 กรัม มาอุ่นให้มีอุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส

2.2 เตรียมสารละลายกรดฟอสฟอริก โดยใช้กรดฟอสฟอริก 99 เปอร์เซ็นต์ 1 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 9 กรัม

2.3 เมื่อน้ำมันดิบมีอุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส เติมสารละลายกรดฟอสฟอริก 2 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักน้ำมันปาล์มดิบ โดยใช้ความเร็วรอบในการกวน 450 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2.4 เมื่อกวนครบ 1 ชั่วโมงให้หยุดการกวนและใส่หลอดปั่นเหวี่ยง เพื่อนำไปแยกยางเหนียวออก หลังจากนั้นพักทิ้งไว้ 30 นาที เพื่อให้เกิดการแยกชั้นของยางเหนียวและน้ำมันปาล์มดิบ เมื่อครบ 30 นาที จึงถ่ายยางเหนียวออกจากกรวยแยก



ภาคผนวก จ

การกำจัดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์รีไฟเคชัน

การกำจัดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

1. การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

สภาวะของการทดลองที่ใช้ในการคำนวณ

ปริมาณการใช้น้ำมันสบู่ดำ 90 กรัม ต่อ 1 กะ

อุณหภูมิ 65 °C

อัตราการกวนผสม 450 รอบ/นาที

สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 38 ต่อ 1

ปริมาณการใช้กรด 2 % โดยน้ำหนักของน้ำมันสบู่ดำ

การคำนวณหาปริมาณเมทานอลสำหรับทำปฏิกิริยา

$$m_{MeOH} = \frac{90}{855.37} \times 38 \times 32.04 \times \frac{100}{99.8} = 128.36$$

∴ ต้องใช้เมทานอลในการผลิตไบโอดีเซล 11.0 กรัม

การคำนวณปริมาณกรดที่ใช้สำหรับทำปฏิกิริยา

$$m_{acid} = 90 \times \frac{2}{100} = 1.8$$

สารตั้งต้น	ปริมาณที่ใช้
น้ำมันปาล์มดิบ	90.0 กรัม
เมทานอล	128.36 กรัม
กรดซัลฟิวริก (H ₂ SO ₄)	1.80 กรัม

2. ขั้นตอนการกำจัดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบ

จากการคำนวณการใช้ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ใน 1 กะ ซึ่งขั้นตอนการกำจัดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันมีกระบวนการดังต่อไปนี้

2.1 นำน้ำมันปาล์มดิบ 100 กรัม มาอุ่นให้มีอุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส

2.2 ตั้งทิ้งไว้จนอุณหภูมิลดลงเป็น 65 องศาเซลเซียส เติมเมทานอล ตามอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่ต้องการศึกษา (เช่น 38 ต่อ 1) ลงไป และใช้ความเร็วรอบในการกวน 450 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 นาที

2.3 เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 98 เปอร์เซ็นต์ 2 กรัม (2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มดิบ) ตั้งทิ้งไว้โดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

2.4 นำสารที่ได้มาใส่ในกรวยแยกและตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น

2.5 แยกน้ำมันปาล์มดิบที่ได้ (ชั้นล่าง) เก็บไว้ในภาชนะที่เหมาะสม



ภาคผนวก ฉ

การคำนวณหาปริมาณความแรงเบส (Basicity, mmol/g)

การคำนวณหาปริมาณความแรงเบส (Basicity, mmol/g) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

สามารถคำนวณหาปริมาณความแรงเบส (Basicity, mmol/g) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Hammett indicator method ดังสมการ

$$\text{Basicity} = \frac{(C \times V / 1000)}{m}$$

โดยที่ C = ความเข้มข้นของสารละลายกรดเบนโซอิกในเอทานอล, โมล/ลิตร (mole/l)

V = ปริมาณสารละลายกรดเบนโซอิกในเอทานอลที่ใช้ไทเทรต, มิลลิลิตร (ml)

m = น้ำหนักของตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา, กรัม (g)

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาณความแรงเบสของ CaO/SrO/ZnO, ใช้ Benzoic acid ความเข้มข้น 0.02 โมล/ลิตร

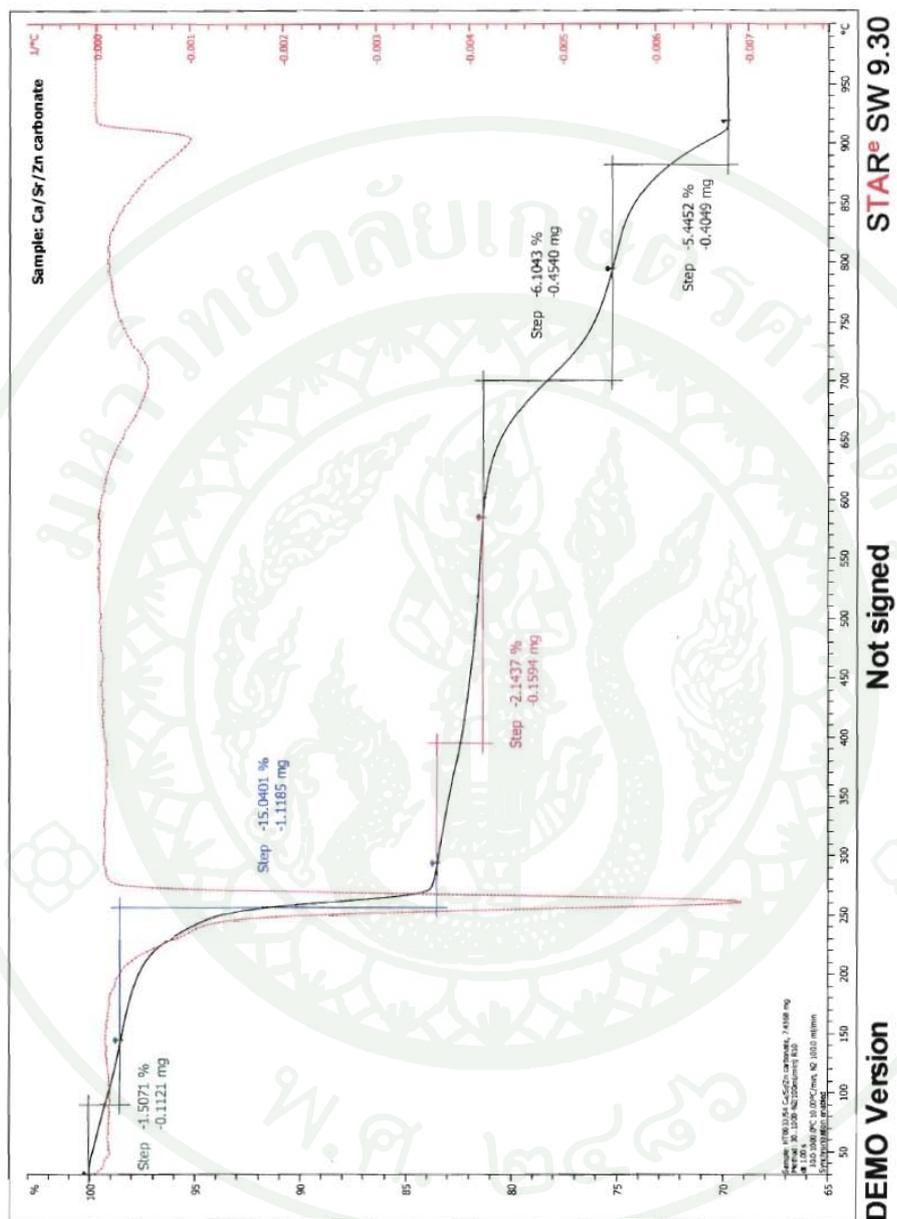
Sample (g)	$H_{\text{c}} = 9.8$	
	Benzoic solution (ml)	Basicity (mmol/g)
0.101	7.5	1.485
0.103	7.8	1.515

$$\begin{aligned} \text{Basicity} &= \frac{(0.02 \times 7.5 / 1000)}{0.101} \\ &= 1.485 \text{ mmol/g} \end{aligned}$$



ภาคผนวก ข
รายงานผลการวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค DTA/TGA

รายงานผลการวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค DTA/TGA



ภาพผนวกที่ ๑1 รายงานผลการวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค DTA/TGA



ภาคผนวก ข

ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่เป็นองค์ประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRF

ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่เป็นองค์ประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ก่อนใช้งาน ด้วยเทคนิค XRF


สถาบันวิจัยและพัฒนาอัญมณีและเครื่องประดับแห่งชาติ (องค์การมหาชน) (สวอ)
 The Gem and Jewelry Institute of Thailand (Public Organization) (GIT)

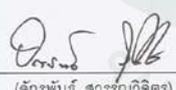
รายงานผลการวิเคราะห์ / Assay Report

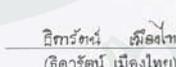
เลขที่ / No ASX1006-044 Issue No. 0006959
 วันที่รับของ 28/06/10 วันที่วิเคราะห์ 30/06/10
 ลักษณะของวัตถุ / Specimen characteristic Powder
 น้ำหนัก / Weight 1.007 g
 รายละเอียด / Description Fresh

วิธีการวิเคราะห์ / Method of Assaying XRF (X-ray Fluorescence)

ผลการวิเคราะห์ / Result

ธาตุ / element	ร้อยละ / percent	หมายเหตุ / remark
Ca (Calcium)	4.88	
Zn (Zinc)	63.62	
Sr (Strontium)	31.50	


 (จักรพันธ์ สุวรรณวิจิตร)
 ผู้รับรอง/Approved


 (อิศรัตน์ เมืองไทย)
 ผู้ตรวจสอบ/Assayer

หมายเหตุ : การตรวจความบริสุทธิ์โดยวิธี XRF รับรองความถูกต้องในระดับผิวที่มีความลึกไม่เกิน 100 ไมครอนเท่านั้น
 Remark : Assaying by XRF can guarantee the accuracy through a surface layer up to 100 microns only.

ชั้น 5 อาคารวิจัยและตรวจอัญมณี ในบริเวณคณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาอัญมณีและเครื่องประดับ ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330
 5th floor, Gemmological Research and Testing Building in Faculty of Science, Chulalongkorn University, Phayathai Road, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand
 Tel (662) 218-5470 - 4, 652-5252 Fax (662) 218-5474, 652-5256 Website: http://www.git.or.th E-Mail: jewelry@git.or.th

GIT

ภาพผนวกที่ ข1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่เป็นองค์ประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ก่อนใช้งาน ด้วยเทคนิค XRF

รายงานผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่เป็นองค์ประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานในรอบที่ 4 ด้วยเทคนิค XRF



สถาบันวิจัยและพัฒนาอัญมณีและเครื่องประดับแห่งชาติ (องค์การมหาชน) (สวอ)
The Gem and Jewelry Institute of Thailand (Public Organization) (GIT)

รายงานผลการวิเคราะห์ / Assay Report

เลขที่ / No	ASX1006-045	Issue No.	0006959
วันที่รับของ	28/06/10	วันที่วิเคราะห์	30/06/10
ลักษณะของวัตถุ / Specimen characteristic	Powder		
น้ำหนัก / Weight	1.004 g		
รายละเอียด / Description	Spent Catalyst		
วิธีการวิเคราะห์ / Method of Assaying	XRF (X-ray Fluorescence)		

ผลการวิเคราะห์ / Result

ธาตุ / element	ร้อยละ / percent	หมายเหตุ / remark
Ca (Calcium)	2.69	
Zn (Zinc)	82.71	
Sr (Strontium)	14.60	



(จักรพันธ์ สุวรรณวิจิตร)
ผู้รับรอง/Approved

อิชวรัตน์ เจริญไทย
(อิชวรัตน์ เจริญไทย)
ผู้ตรวจสอบ/Assayer

หมายเหตุ : การตรวจความบริสุทธิ์โดยวิธี XRF รับรองความถูกต้องในระดับผิวที่มีความลึกไม่เกิน 100 ไมครอนเท่านั้น
Remark : Assaying by XRF can guarantee the accuracy through a surface layer up to 100 microns only.

ชั้น ๑ อาคารวิจัยและตรวจสอบอัญมณี ในบริเวณคณะวิทยาศาสตร์ ทุ่งครุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330
๑st floor, Gemmological Research and Testing Building in Faculty of Science, Chulalongkorn University, Phayathai Road, Patumwan, Bangkok 10330, Thailand
Tel: (662) 218-5470 - 4, 682-5252 Fax: (662) 218-5474, 682-5256 Website: <http://www.git.or.th> E-Mail: jewelry@git.or.th



ภาพผนวกที่ ข2 รายงานผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่เป็นองค์ประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานในรอบที่ 4 ด้วยเทคนิค XRF



การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ Ca/Sr/Zn ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่เป็นองค์ประกอบ ด้วยเทคนิค XRF

Catalyst	Ca/Sr/Zn molar ratio	Type of metal (% by weight)			Ca/Sr/Zn molar ratio by XRF
		Ca	Sr	Zn	
Fresh CaO/SrO/ZnO	0.25:0.20:1	4.88	31.50	63.62	0.13:0.37:1
Spent CaO/SrO/ZnO	0.25:0.20:1	2.69	14.60	82.71	0.05:0.13:1

Ca 40.08 g.mol⁻¹

Sr 87.62 g.mol⁻¹

Zn 65.38 g.mol⁻¹

ตัวอย่างการคำนวณสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO

Basis 100 % by weight

$$\text{Ca} = 4.88 \text{ g} / 40.08 \text{ g.mol}^{-1} = 0.121756 \text{ mol}$$

$$\text{Sr} = 31.50 \text{ g} / 87.62 \text{ g.mol}^{-1} = 0.359501 \text{ mol}$$

$$\text{Zn} = 63.62 \text{ g} / 65.38 \text{ g.mol}^{-1} = 0.973080 \text{ mol}$$

Ca/Sr/Zn

$$= (0.121756 \text{ mol} / 0.973080 \text{ mol}) : (0.359501 \text{ mol} / 0.973080 \text{ mol}) : (0.973080 \text{ mol} / 0.973080 \text{ mol})$$

$$= 0.125:0.369:1 = 0.13:0.37:1$$

ตัวอย่างการคำนวณสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานแล้ว ในครั้งที่ 4

Basis 100 % by weight

$$\text{Ca} = 2.69 \text{ g} / 40.08 \text{ g.mol}^{-1} = 0.067116 \text{ mol}$$

$$\text{Sr} = 14.60 \text{ g} / 87.62 \text{ g.mol}^{-1} = 0.166628 \text{ mol}$$

$$\text{Zn} = 82.71 \text{ g} / 65.38 \text{ g.mol}^{-1} = 1.265066 \text{ mol}$$

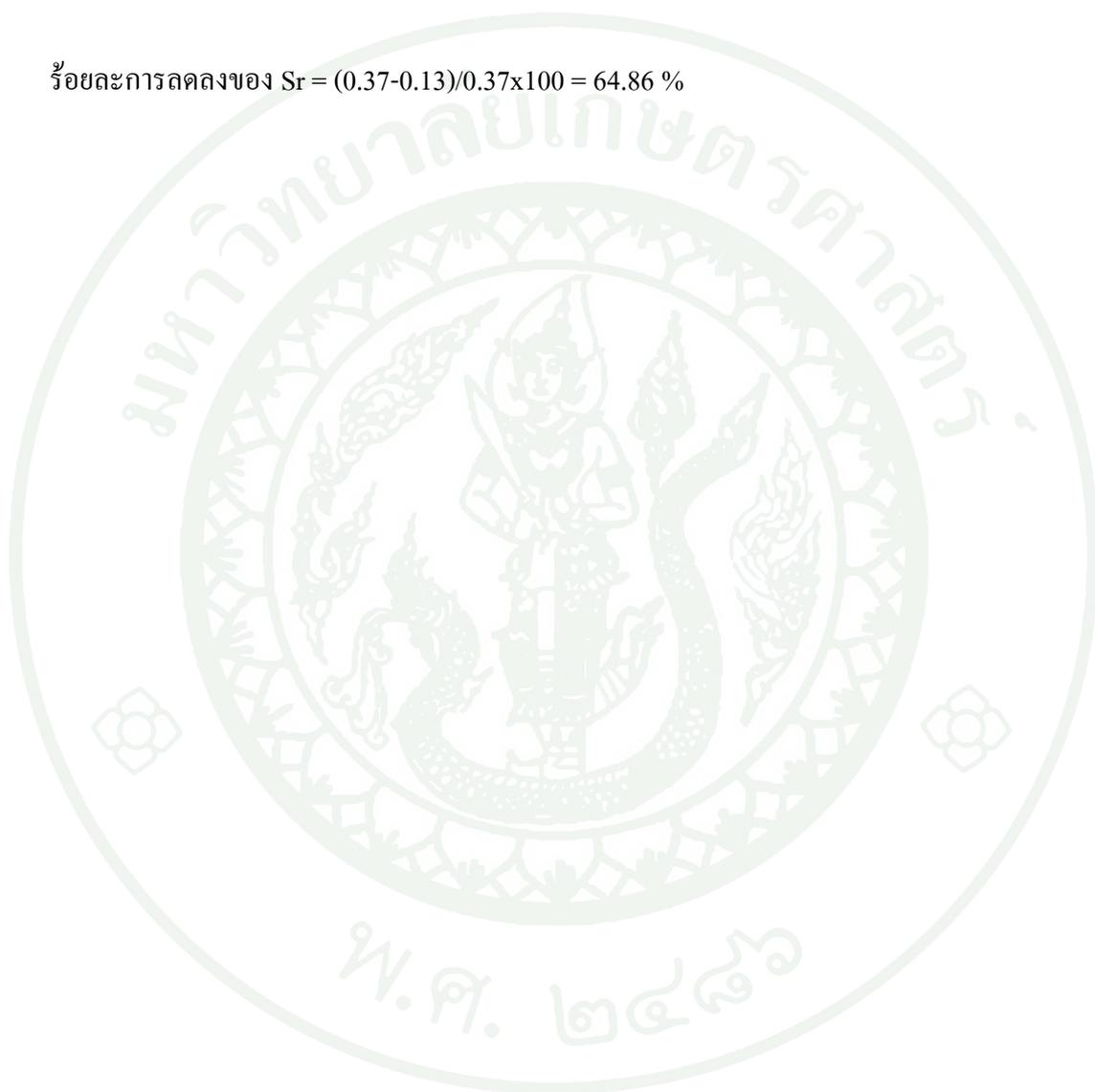
$$\text{Ca/Sr/Zn} = (0.067116 \text{ mol} / 1.265066 \text{ mol}) : (0.166628 \text{ mol} / 1.265066 \text{ mol}) : (1.265066 \text{ mol} / 1.265066 \text{ mol})$$

$$= 0.053:0.132:1 = 0.05:0.13:1$$

คำนวณเปรียบเทียบอัตราส่วนโดยโมลของ Ca/Sr/Zn กับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ที่ผ่านการใช้งานแล้วในครั้งที่ 4

$$\text{ร้อยละการลดลงของ Ca} = (0.13-0.05)/0.13 \times 100 = 61.54 \%$$

$$\text{ร้อยละการลดลงของ Sr} = (0.37-0.13)/0.37 \times 100 = 64.86 \%$$

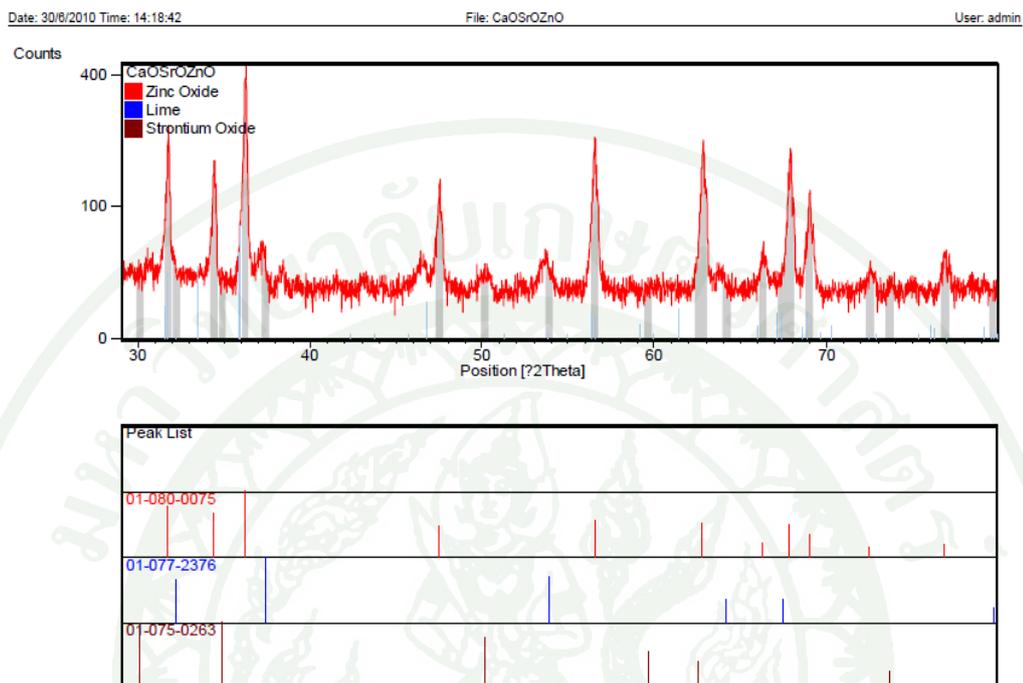




ภาคผนวก ๓

รายงานผลการวิเคราะห์ผลึกสารประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ด้วยเครื่อง XRD

รายงานผลการวิเคราะห์ผลึกสารประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ด้วยเครื่อง XRD



ภาพผนวกที่ ๑ รายงานผลการวิเคราะห์ผลึกสารประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SrO/ZnO ด้วยเครื่อง XRD

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ -นามสกุล	นายอิสระ ถึงต้ย
วัน เดือน ปี ที่เกิด	วันที่ 3 กุมภาพันธ์ 2527
สถานที่เกิด	นครศรีธรรมราช
ประวัติการศึกษา	ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนสตรีทุ่งสง จังหวัดนครศรีธรรมราช ระดับอุดมศึกษา วท.บ. (เคมีอุตสาหกรรม) ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี (พ.ศ. 2549)
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ผลงานดีเด่นและรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (KURDI) ทุน Asian Development Bank-Kasetsart University (ADB-KU)