

รายงานการวิจัย เรื่อง

การสังเคราะห์ไบโอดีเซลประเภทเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมัน
สบู่ดำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จากเปลือกหอยแครง

Synthesis of the ethyl ester biodiesel from rubber seed oil and *Jatropha*
curcas oil by using heterogeneous catalyst from *Anadara granosa* shell

คณะผู้วิจัย

นางศศิวิมล วุฒิกนกกาญจน์

นายชัชวาลย์ สุขมัน

ดร. ธนาพร ชื่นอิม

โครงการวิจัยงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่องการสังเคราะห์ไบโอดีเซลประเภทเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสบู่ดำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จากเปลือกหอยแครงได้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ทางคณะผู้จัดทำต้องขอขอบพระคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ ที่ให้ทุนงบประมาณผลประโยชน์ในการจัดทำงานวิจัยเรื่องนี้ รวมทั้งขอขอบพระคุณ คณาจารย์และเจ้าหน้าที่ของสำนักงานวิจัยและพัฒนาที่ได้ให้คำแนะนำต่างๆที่ดี เกี่ยวกับการจัดทำเอกสารที่ต้องใช้สำหรับวิจัย ในส่วนของการทดลองชั้นการหีบน้ำมันเมล็ดยางพาราได้รับความอนุเคราะห์ จาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ไชยันต์ ไชยยะ และสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องหีบน้ำมันเมล็ดยางพารา และ ในส่วนของการวิเคราะห์สมบัติของน้ำมัน ได้รับความเอื้อเฟื้อจาก ฝ่ายวิเคราะห์คุณภาพ บริษัท ปตท. (จำกัด) มหาชน ทางคณะผู้จัดทำต้องขอขอบพระคุณท่านเป็นอย่างสูง ขอขอบพระคุณสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่ได้ให้ใช้สถานที่ในการทำงานวิจัยและใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์หาปริมาณเอสเทอร์ สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัวที่เป็นกำลังใจที่ดีเสมอมา

คณะผู้วิจัย



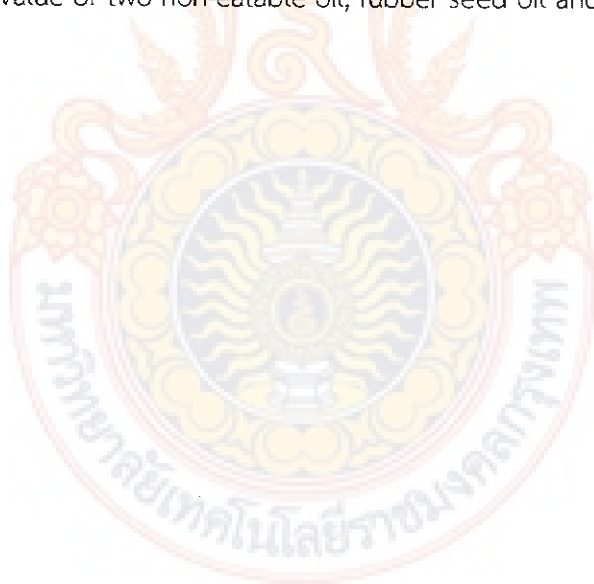
บทคัดย่อ

งานวิจัยเรื่องนี้เป็น การนำน้ำมันที่ไม่สามารถบริโภคได้ 2 ชนิดที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงคือ น้ำมันสบู่ดำ และน้ำมันเมล็ดยางพารา มาใช้เป็นวัตถุดิบในการเตรียมไบโอดีเซลประเภทเอทิลเอสเทอร์ โดยก่อนทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ได้ทำการลดปริมาณกรดไขมันอิสระผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นการสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์เริ่มจากนำเปลือกหอยแครงเหลือทิ้งมาเผาที่อุณหภูมิสูง 1000 °ซ และเคลือบฝังแบบเปียกด้วยสารละลาย LiNO_3 ที่มีความเข้มข้นของ Li ร้อยละ 1.75 โดยน้ำหนัก ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้แก่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน (9:1-18:1) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละ 2-4 โดยน้ำหนักของน้ำมัน) อุณหภูมิ (55-75 °ซ) เวลา (1-5 ชั่วโมง) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นสามารถใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลประเภทเอทิลเอสเทอร์ได้และภาวะที่เหมาะสมจากการศึกษาของน้ำมันทั้ง 2 ชนิดคือ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 9:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนักของน้ำมัน อุณหภูมิ 75 °ซ เวลา 5 ชั่วโมง เกิดเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันสบู่ดำร้อยละ 90.1 โดยน้ำหนัก และเกิดเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันเมล็ดยางพาราร้อยละ 85.6 โดยน้ำหนัก ผลการทดลองสามารถที่จะเพิ่มมูลค่าน้ำมันทั้ง 2 ชนิดให้สูงขึ้น



ABSTRACT

This research was to study the synthesis of ethyl ester biodiesel from non-edible oil, rubber seed oil and *Jatropha curcas* oil. Prior to subject transesterification, high free fatty acid containing in both rubber seed oil and *Jatropha curcas* oil were reduced through esterification reaction. Preparation of catalyst used for ethyl ester production started by calcination of waste *Anadara granosa* shell at 1000 °C before impregnation with LiNO_3 at 1.75 % w/w of Li concentration. The parameters that were studied to optimize the condition for transesterification included molar ratio of ethanol to oil (9:1-18:1), the amount of catalyst (2-4 % w/w), temperature (55-75°C), reaction time (1-5 h). The results indicated that the prepared catalyst could be used in synthesis of ethyl ester biodiesel, and the optimized condition for both oils was the molar ratio of ethanol to oil at 9:1, the amount of catalyst at 4 % w/w, the reaction temperature at 75°C, and the reaction time at 5 h. This yielded ethyl ester biodiesel when utilized rubber seed oil and *Jatropha curcas* oil as raw material at 90.1 % w/w and 85.6 % w/w, respectively. Importantly, the results from this study can be used to increase considerable value of two non-eatable oil, rubber seed oil and *Jatropha curcas* oil in industrial



สารบัญเรื่อง

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญภาพ	ณ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรม	5
2.1 สบู่ดำ	5
2.1.1 ลักษณะทั่วไปของสบู่ดำ	5
2.1.2 การสกัดน้ำมันสบู่ดำดิบ	6
2.1.3 สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันสบู่ดำ	7
2.2 ยางพารา	8
2.2.1 ลักษณะทั่วไปของยางพารา	8
2.2.2 เมล็ดยางพารา	9
2.2.3 น้ำมันเมล็ดยางพารา	10
2.3 ไบโอดีเซล	11
2.3.1 คำจำกัดความ	11
2.3.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล	13
2.3.3 ปฏิกริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชัน	13
2.3.4 มาตรฐานคุณภาพไบโอดีเซล	17

สารบัญเรื่อง (ต่อ)

	หน้า
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา	20
2.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีพันธู์	20
2.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	21
2.5 แคลเซียมออกไซด์	23
2.5.1 สมบัติและการเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์	24
2.5.2 เปลือกหอยแครงแปรรูป	26
2.6 แก๊สโครมาโทกราฟี	26
2.6.1 ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	26
2.6.2 กลไกการแยกของสาร	27
2.6.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี	28
2.6.4 ข้อดีของเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี	30
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	31
บทที่ 3 เนื้อหาการวิจัย	34
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	34
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย	34
3.3 วิธีดำเนินการวิจัย	35
3.3.1 การเตรียมน้ำมันเมล็ดยางพารา	35
3.3.2 การเตรียมน้ำมันสบู่ดำ	36
3.3.3 การทดสอบสมบัติของน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสบู่ดำ	37
3.3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	37
3.3.5 การลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสบู่ดำ	41
3.3.6 ศึกษาผลของตัวแปรในการเกิดปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชัน	44
3.3.7 ทดสอบสมบัติบางประการของเอทิลเอสเทอร์	49

สารบัญเรื่อง (ต่อ)

	หน้า
3.3.8 วิเคราะห์ข้อมูล และสรุปผลการวิจัย	49
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัย	
4.1 การเตรียมวัตถุดิบ	50
4.1.1 การเตรียมน้ำมันเมล็ดยางพารา	50
4.1.2 การเตรียมน้ำมันสบู่ดำ	52
4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	54
4.3 การลดปริมาณกรดไขมันอิสระ	59
4.4 ศึกษาผลของตัวแปรในการเกิดปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชัน	60
4.4.1 ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน	60
4.4.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	70
5.1 สรุปผลการวิจัย	70
5.2 ข้อเสนอแนะ	71
บรรณานุกรม	72
ภาคผนวก	77

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ชนิดและปริมาณกรดไขมันที่มีอยู่ในน้ำมันสบู่ดำ	7
2.2	สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันสบู่ดำ	8
2.3	ชนิดและปริมาณกรดไขมันที่มีอยู่ในน้ำมันเมล็ดยางพารา	11
2.4	สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันเมล็ดยางพารา	11
2.5	สมบัติของแคลเซียมออกไซด์	24
3.1	ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	42
3.2	ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำ	45
3.3	ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	45
3.4	ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพารา	48
3.5	ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	48
4.1	สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ใช้ในงานวิจัย	51
4.2	สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันสบู่ดำที่ใช้ในงานวิจัย	52
4.3	เปรียบเทียบปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก เวลา 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65 °ซ	58
4.4	สมบัติของน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสบู่ดำหลังผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ภาวะอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อกรดไขมันอิสระที่ 17:1 อุณหภูมิ 75 °ซ เวลา 3 ชั่วโมงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก	60
จ-1	ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 °ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก	88

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
จ-10	ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันสนบุดำที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง	93
จ-11	ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันสนบุดำที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง	93
จ-12	ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง	94
จ-13	ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง	94
จ-14	ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง	95

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	ต้นสบู่ดำที่มีการออกดอกและผล	5
2.2	ลักษณะเมล็ดสบู่ดำ	6
2.3	ลักษณะต้นยางพารา	8
2.4	ลักษณะของเมล็ดยางพารา	10
2.5	ลักษณะของเนื้อในเมล็ดยางพารา	10
2.6	โครงสร้างของเมทิลพาล์มิเตดและเอทิลพาล์มิเตด	12
2.7	เปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันดีเซลกับโครงสร้างของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชหรือไขสัตว์	13
2.8	สมการเคมีแสดงปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน	14
2.9	กลไกการเกิดปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	15
2.10	กลไกการเกิดปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเมื่อใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	16
2.11	ปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน	16
2.12	โครงสร้างผลึกของแคลเซียมออกไซด์แบบ rock-salt structure	24
2.13	กลไกการทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์	25
2.14	ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	27
2.15	โครมาโทแกรมของการแยกองค์ประกอบของเอทิลเอสเทอร์ที่เตรียมจากน้ำมันสบู่ดำ	28
2.16	ผลกระทบของการฉีดปริมาณสารตัวอย่างกับ Retention Time	29
2.17	ผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อการแยกของสาร	29
3.1	ลักษณะเมล็ดยางพาราที่ใช้ในการวิจัย	35
3.2	ส่วนเนื้อในเมล็ดยางพาราที่ใช้ในงานวิจัย	35
3.3	เครื่องหีบน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ใช้ในงานวิจัย	36
3.4	น้ำมันเมล็ดยางพาราหลังจากการหีบ	36

สารบัญภาพ (ต่อ)

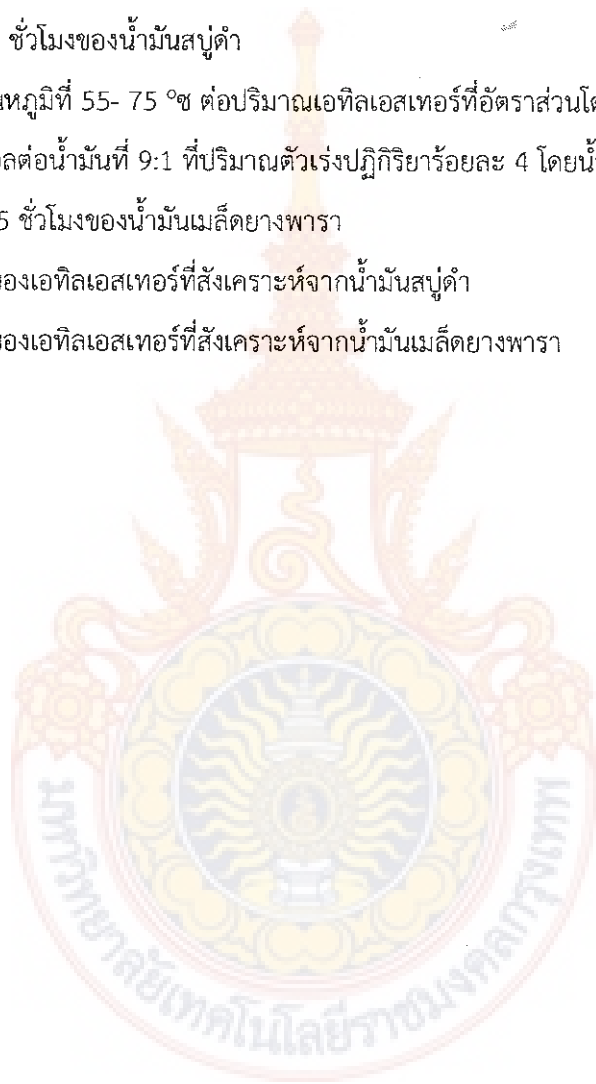
ภาพที่		หน้า
3.5	น้ำมันสบู่ดำที่ใช้ในงานวิจัย	37
3.6	แผนผังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	38
3.7	ลักษณะของเปลือกหอยแครงที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	39
3.8	ลักษณะเปลือกหอยแครงที่ผ่านการบดละเอียด	39
3.9	การร่อนคัดขนาดด้วยตะแกรง	40
3.10	ลักษณะสารผสมในขณะที่ยกวนผสมที่อุณหภูมิห้อง	40
3.11	ลักษณะแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยที่ผ่านการเคลือบฝัง ด้วยสารละลายลิเทียมไนเตรทและผ่านการอบ	41
3.12	ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา Li/CaO	41
3.13	ชุดรีฟลักซ์สำหรับทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	42
3.14	ลักษณะของสารผสมในขณะที่เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	43
3.15	ลักษณะการแยกชั้นเมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำ	44
3.16	ลักษณะการแยกชั้นเมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดยางพารา	44
3.17	ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	45
3.18	ของผสมในระหว่างทำการสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์	46
3.19	การแยกชั้นของกลีเซอรอลจากชั้นของเอสเทอร์	46
3.20	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณเอสเทอร์	47
4.1	ลักษณะการแยกของตะกอนจากเนื่อน้ำมัน	50
4.2	ลักษณะของน้ำมันเมล็ดยางพาราลังการกรอง	50
4.3	โครงสร้างโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์	53
4.4	โครงสร้างกรดลิโนลีนิก	53
4.5	โครงสร้างกรดโอเลอิก	54

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4.6	เปรียบเทียบปริมาณกรดไขมันแต่ละชนิดที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสบู่ดำ	54
4.7	ผลจากการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเปลือกหอยแครงก่อนการเผา	55
4.8	ผลจากการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเปลือกหอยแครงหลังการเผา	56
4.9	ผลจากการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเปลือกหอยแครงหลังเคลือบผงลิเทียม	57
4.10	เปรียบเทียบลักษณะของสารผสมหลังปฏิกิริยาลิ้นสุด	58
4.11	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระกับเอทานอล	59
4.12	ผลการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1-18:1 ต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมันเวลา 1-5 ชั่วโมง อุณหภูมิ 75 °ซ ของน้ำมันสบู่ดำ	61
4.13	ผลการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1-18:1 ต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมันเวลา 1-5 ชั่วโมง อุณหภูมิ 75 °ซ ของน้ำมันเมล็ดยางพารา	62
4.14	ผลการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2-4 โดยน้ำหนักต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1 เวลา 1-5 ชั่วโมง อุณหภูมิ 75 °ซ ของน้ำมันสบู่ดำ	63
4.15	ผลการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2-4 โดยน้ำหนักต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1 เวลา 1-5 ชั่วโมง อุณหภูมิ 75 °ซ ของน้ำมันเมล็ดยางพารา	64
4.16	ผลการศึกษาอุณหภูมิที่ 55- 75 °ซ ต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1 ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนักของน้ำมัน เวลา 1-5 ชั่วโมงของน้ำมันสบู่ดำ	65

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.17 ผลการศึกษาอุณหภูมิที่ 55- 75 °ซ ต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1 ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนักของน้ำมัน เวลา 1-5 ชั่วโมงของน้ำมันสบู่ดำ	65
4.18 ผลการศึกษาอุณหภูมิที่ 55- 75 °ซ ต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1 ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนักของน้ำมัน เวลา 1-5 ชั่วโมงของน้ำมันเมล็ดยางพารา	65
4.19 โครมาโทแกรมของเอทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จากน้ำมันสบู่ดำ	67
4.20 โครมาโทแกรมของเอทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จากน้ำมันเมล็ดยางพารา	67



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ในโลกปัจจุบันพลังงานจัดเป็นเครื่องมือที่สำคัญต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์และการพัฒนาประเทศในด้านต่างๆ สำหรับประเทศไทยพลังงานที่แปรรูปมาจากปิโตรเลียมเป็นพลังงานหลักที่มีการนำมาใช้งานในหลายด้าน ทั้งภาคการขนส่ง ภาคอุตสาหกรรมและภาคการเกษตร[1] เนื่องจากประเทศไทยไม่มีแหล่งปิโตรเลียมที่เพียงพอต้องพึ่งพาการนำเข้าปิโตรเลียมจากต่างประเทศทำให้เกิดการขาดดุลทางการค้า ในขณะที่ปริมาณสำรองของปิโตรเลียมทั่วโลกลดลง การลดกำลังการผลิตปิโตรเลียมทำให้ราคาของเชื้อเพลิงที่แปรรูปมาจากปิโตรเลียมมีความผันผวนไปในแนวทางที่สูงขึ้น นอกจากนี้การใช้เชื้อเพลิงที่แปรรูปมาจากปิโตรเลียมยังส่งผลต่อการเกิดภาวะโลกร้อน จากปัญหาดังกล่าวทำให้รัฐบาลมีนโยบายส่งเสริมการผลิต การใช้ตลอดจนการวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือกโดยตั้งเป้าหมายให้สามารถทดแทนเชื้อเพลิงที่แปรรูปมาจากปิโตรเลียมได้อย่างน้อยร้อยละ 25 ภายในระยะ 10 ปี [2]

ปัจจุบันประเทศไทยได้มีการใช้เชื้อเพลิงทดแทน 2 ประเภทคือ แก๊สโซฮอล์และไบโอดีเซล เมื่อเปรียบเทียบภาพรวมความต้องการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงในประเทศไทย พบว่าภาคการขนส่งเป็นภาคที่มีการใช้พลังงานมากที่สุดโดยเชื้อเพลิงหลักที่สำคัญได้แก่น้ำมันดีเซล ในระหว่างปี พ.ศ. 2550-2554 ที่ผ่านม้อัตราความต้องการการใช้น้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้นโดยเฉลี่ยร้อยละ 5.4 [3] รวมทั้งรัฐบาลได้กำหนดให้มีการพัฒนาและส่งเสริมการใช้พลังงานทดแทนเป็นวาระแห่งชาติ และตั้งเป้าให้มีการใช้ไบโอดีเซลทดแทนน้ำมันดีเซลร้อยละ 10 ในปี พ.ศ. 2555 [4] อย่างไรก็ตามปัจจุบันการใช้ไบโอดีเซลทดแทนน้ำมันดีเซลสามารถทำได้เพียงปริมาณไม่เกินร้อยละ 5 ซึ่งส่วนหนึ่งเป็นผลมาจากการขาดแคลนวัตถุดิบอย่างน้ำมันปาล์มเพราะต้องใช้เป็นอาหาร ดังนั้นการเลือกใช้วัตถุดิบทางเลือกอื่นที่เหมาะสมที่ไม่เป็นพืชอาหารจึงเป็นทางออกที่เหมาะสม ประเทศไทยซึ่งมีน้ำมันจากพืชหลายชนิดที่จัดอยู่ในกลุ่มน้ำมันที่ไม่สามารถบริโภคได้ที่มีศักยภาพสูงได้แก่ น้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำหรือน้ำมันสบู่ดำและน้ำมันเมล็ดยางพารา น้ำมันสบู่ดำซึ่งได้จากส่วนเนื้อในเมล็ดสบู่ดำเป็นน้ำมันที่ได้รับการยืนยันจากงานวิจัยที่ผ่านมามากมายว่ามีสมบัติเหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล[5-9] ประเทศไทยมีศักยภาพสูงในการปลูกต้นสบู่ดำและถ้ามีการวางแผนการจัดการในการปลูกต้นสบู่ดำที่ดี รวมทั้งมีการส่งเสริมการปลูกต้นสบู่ดำจากภาครัฐอย่างต่อเนื่อง ต้นสบู่ดำจะให้ผลผลิตสูงถึง 1200 กิโลกรัมต่อไร่ต่อปี โดยเมล็ดสบู่ดำจะให้ปริมาณน้ำมันเฉลี่ยอยู่ที่ 4-6 กิโลกรัมต่อลิตร ในขณะที่น้ำมันเมล็ดยางพารามาจากส่วนของเนื้อในเมล็ดยางพาราซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการทำสวนยาง มีปริมาณการใช้เมล็ดเพียงเล็กน้อยสำหรับเพาะเป็นตอกลาย และที่เหลือจะถูกปล่อยให้เน่า ทั้งที่ในส่วนของเนื้อในเมล็ดยางพารามีน้ำมันอยู่มากถึงร้อยละ 42.47 ของน้ำหนักแห้ง[10] น้ำมันสบู่ดำและน้ำมันเมล็ดยางพาราจัดเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตพลังงานทดแทนที่สำคัญเป็นความเฉพาะของวัตถุดิบสำหรับประเทศไทยรวมถึงประเทศในภูมิภาคแถบอาเซียนซึ่งก่อให้เกิดการพัฒนาในด้านเชื้อเพลิงทดแทนที่ยั่งยืน สร้างความมั่นคงทางด้านพลังงานทั้งต่อประเทศไทยและต่อประชาคม

เศรษฐกิจอาเซียนในอนาคต นอกจากนี้เมื่อราคาของวัตถุดิบซึ่งเป็นน้ำมันที่ไม่สามารถบริโภคได้ต่ำ ทำให้ต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลลดลง ส่งผลต่อราคาขายปลีกของไบโอดีเซลถูกลงและสามารถแข่งขันกับราคาของน้ำมันดีเซลที่แปรรูปจากปิโตรเลียมได้

ในทางเคมีไบโอดีเซลคืออัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ปฏิกริยาที่นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซลคือ ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) โดยโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักที่อยู่ในน้ำมันพืชจะทำปฏิกริยากับแอลกอฮอล์ในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกริยาและเกิดผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเอสเทอร์ผสมของกรดไขมันหลายชนิดซึ่งขึ้นกับชนิดของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของไตรกลีเซอไรด์และมีผลพลอยได้เป็นกลีเซอริน การพัฒนาที่สำคัญของการผลิตไบโอดีเซลนอกเหนือจากการใช้วัตถุดิบที่เหมาะสมยังควรพัฒนากระบวนการผลิตที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เช่นการใช้เอทานอลซึ่งสามารถผลิตได้จากพืชทางการเกษตรแทนเมทานอลที่มาจากปิโตรเลียมและมีความเป็นพิษ สำหรับประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศเกษตรกรรม มีศักยภาพในการปลูกพืชหลายชนิดที่สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเอทานอลได้ เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด เป็นต้น ทำให้ความเป็นไปได้สูงในการนำเอทานอลที่ได้มาเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลประเภทเอทิลเอสเทอร์ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบสมบัติของไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชชนิดเดียวกัน ไบโอดีเซลประเภทเอทิลเอสเทอร์จะมีค่าซีเทนที่สูงกว่า ในขณะที่จุดหมอกและจุดไหลเหตกต่ำกว่าทำให้ประสิทธิภาพในการเดินเครื่องยนต์และติดเครื่องยนต์ดีขึ้น [11] ในการเกิดปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจำเป็นต้องทำปฏิกริยาในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกริยาอาจจะมีสมบัติที่เป็นกรดหรือเบส ในทางอุตสาหกรรมนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแบบเอกพันธ์ที่เป็นเบส แต่มีข้อเสียด้านสิ่งแวดล้อมเพราะการใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแบบเอกพันธ์จะต้องผ่านขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกริยาโดยการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำซ้ำหลายครั้ง น้ำทิ้งที่ผ่านกระบวนการจะก่อให้เกิดมลพิษ ดังนั้นการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแบบวิวิธพันธ์ที่เป็นเบสจะลดขั้นตอนในการล้างและการปล่อยของเสียลงสู่แหล่งน้ำได้ ที่ผ่านมามีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกริยาแบบวิวิธพันธ์ที่เป็นเบสสำหรับการผลิตไบโอดีเซลมากมาย ซึ่งแคลเซียมออกไซด์ (CaO) จัดเป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่มีความว่องไวสูงและถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลมากที่สุด หาได้ง่าย ความเป็นพิษต่ำ [12] แคลเซียมออกไซด์สามารถผลิตได้จากการเผาแคลเซียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิสูง [13] แหล่งของแคลเซียมคาร์บอเนตที่จัดเป็นวัสดุเหลือทิ้งราคาถูกคือเปลือกหอย สำหรับการผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านมามีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการนำเปลือกหอยชนิดต่างๆ มาใช้เป็นตัวเร่ง-ปฏิกริยาเพื่อผลิตไบโอดีเซล [14-18] ในบรรดาเปลือกหอยชนิดต่างๆ เปลือกหอยแครงเป็นของเสียที่เป็นขยะเหลือทิ้งจำนวนมาก การเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกริยาของตัวเร่งปฏิกริยาที่แปรรูปมาจากเปลือกหอยมีความจำเป็นเพราะจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าต้องใช้ตัวเร่งปฏิกริยาในปริมาณมากและใช้เวลานานเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกริยาแบบเอกพันธ์ที่เป็นเบส [14,16,18] จากงานวิจัยของ Meher L.C. และคณะพบว่าความว่องไวของแคลเซียมออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเคลือบฝังด้วยลิเทียม (Li/CaO) และสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกริยาชนิดนี้ได้กับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงมากกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก [19] ซึ่งจะเหมาะสมสำหรับน้ำมันในกลุ่มที่ไม่สามารถบริโภคได้ที่ค่อนข้างมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง

จากเหตุผลดังกล่าวข้างต้นประกอบกับการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับไบโอดีเซลในรูปเอทิลเอสเทอร์มีค่อนข้างจำกัด ในงานวิจัยเรื่องนี้จึงให้ความสนใจในการนำน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสบู่ดำมาสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ประเภทเอทิลเอสเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จากเปลือกหอยแครงที่เคลือบฝังด้วยลิเทียม (Li/CaO) ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เปรียบเทียบสมบัติของไบโอดีเซล ในรูปเอทิลเอสเทอร์กับไบโอดีเซลในรูปเมทิลเอสเทอร์และน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว งานวิจัยเรื่องนี้จะเป็นการ สร้างความหลากหลายทางด้านพลังงานทดแทนให้กับประเทศ สามารถถ่ายทอดเทคโนโลยีดังกล่าวให้กับชุมชน และผู้สนใจ รวมทั้งเป็นองค์ความรู้ใหม่ในการใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซล ที่ใช้ กระบวนการที่มีขั้นตอนไม่ซับซ้อนและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารัสตุเหลือทั้ง ที่มาจากธรรมชาติจะมีราคาถูกกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการสังเคราะห์

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดยางพารา และน้ำมันสุุดำกับเอทานอลโดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจากเปลือกหอยแครงที่เคลือบฝังด้วยลิเทียม (Li/CaO)

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของตัวแปรในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันดังนี้คือ อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เวลา และอุณหภูมิต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้วัตถุดิบ เป็นน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสุุดำ

1.2.3 เปรียบเทียบสมบัติของเอทิลเอสเทอร์ที่ภาวะที่เหมาะสมที่เตรียมจากน้ำมันเมล็ดยางพาราและ น้ำมันสุุดำกับสมบัติของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์และน้ำมันดีเซลหมุนเร็วตามมาตรฐาน

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1.3.1 เตรียมน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสุุดำและทดสอบสมบัติบางประการของน้ำมัน ดังนี้คือ

1.3.1.1 องค์ประกอบของกรดไขมัน ตามวิธีการมาตรฐาน AOAC (2005), 963.22, 969.33

1.3.1.2 ความหนืด ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D445

1.3.1.3 ความหนาแน่น ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D4052

1.3.1.4 ปริมาณน้ำ ตามวิธีการมาตรฐาน AOAC (1990), 984.20

1.3.1.5 ปริมาณกรดไขมันอิสระ ตามวิธีการมาตรฐาน AOAC (2000), 940.28

1.3.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Li/CaO จากเปลือกหอยแครง

1.3.3 ศึกษาผลของตัวแปรในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยให้ความเร็วในการกวนคงที่ ดังนี้คือ

1.3.3.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน ที่ 9:1, 12:1, 15:1, 18:1

1.3.3.2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2, 3 และ 4 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

1.3.3.3 เวลา 60, 120, 180, 240, 300 นาที

1.3.3.4 อุณหภูมิ 55, 65, 75 °C

1.3.4 ทดสอบสมบัติบางประการของเอทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากภาวะที่เหมาะสมดังนี้ คือ

1.3.4.1 ความหนืด ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D445

- 1.3.4.2 จุดวับไฟ ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D 93
- 1.3.4.3 ปริมาณน้ำ ตามวิธีการมาตรฐาน EN ISO 12937
- 1.3.4.4 ค่าความเป็นกรด ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D664
- 1.3.4.5 โมโน ได ไทกรีเซอไรต์ ตามวิธีการมาตรฐาน EN 14105
- 1.3.4.6 ปริมาณกรีเซอรอลอิสระและกรีเซอรอลทั้งหมด ตามวิธีการมาตรฐาน EN 14105
- 1.3.4.7 แก๊ซลเฟต ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D 874
- 1.3.4.8 จุดไหลเท ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D 97

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมในการเตรียมไบโอดีเซลประเภทเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันยางพาราและน้ำมันสบู่ดำ ซึ่งสามารถนำสภาวะดังกล่าวไปใช้ในการผลิตในระดับชุมชนหรือระดับอุตสาหกรรมต่อไป

1.4.2 เกิดความหลากหลายของวัตถุดิบและสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซล ทำให้ประเทศมีแนวทางในการพัฒนาและเลือกใช้พลังงานทดแทนในหลายรูปแบบ สร้างความมั่นคงทางด้านพลังงาน ช่วยลดปริมาณการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศ

1.4.3 ลดมลพิษทางอากาศ ลดการปล่อยแก๊สเรือนกระจก

1.4.4 สร้างรายได้เสริมให้กับเกษตรกรที่ปลูกสบู่ดำและยางพาราเพิ่มการจ้างงาน เกิดการกระจายรายได้ที่ดีสู่ชุมชน ทำให้ลดปัญหาการเดินทางเข้ามาหางานในเมืองหลวง

1.4.5 สร้างงานวิจัยด้านพลังงานทดแทนที่ใช้วัตถุดิบที่ได้รับการส่งเสริมให้มีการปลูกในเชิงพาณิชย์อย่างต่อเนื่อง

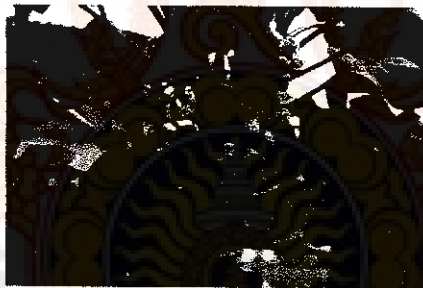
บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรม

2.1 สบู่ดำ [20]

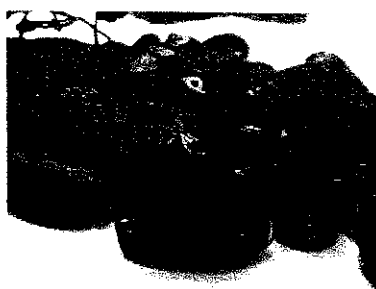
2.1.1 ลักษณะทั่วไปของสบู่ดำ

สบู่ดำเป็นพืชน้ำมันชนิดหนึ่ง มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Jatropha Curcas* Linn. จัดอยู่ในวงศ์ไม้ยางพารา จัดเป็นพืชพื้นเมืองของทวีปอเมริกาใต้ ต้นสบู่ดำเป็นไม้พุ่มขนาดกลางที่เลี้ยงง่าย ปลูกขึ้นเร็ว มีใบคล้ายกับใบฝ้าย ชอบใบเว้าเป็น 5 แฉก ก้านใบยาว ดอกเล็กสีเขียวเหลือง ภาพที่ 2.1 ชาวบ้านปลูกต้นสบู่ดำไว้เป็นแนวรั้วรอบบ้าน ต้นสบู่ดำสามารถเพาะปลูกได้หลายวิธี ทั้งการปักชำและการเพาะเมล็ด ถ้าปลูกด้วยการปักชำจะสามารถเก็บเกี่ยวผลสบู่ดำได้ในเวลา 4 เดือนแต่มีข้อเสียคือต้นจะล้มภายในเวลา 2 ปี ในกรณีการเพาะเมล็ดจะใช้เวลาเก็บเกี่ยวนานกว่าวิธีแรกคือประมาณ 8 เดือนแต่จะมีอายุของต้นนาน 10-20 ปี ถึงแม้ว่าต้นสบู่ดำจะได้เป็นพืชที่ทนแล้งแต่วิธีการปลูกเพื่อให้ได้ผลผลิตที่สม่ำเสมอจำเป็นต้องมีการตัดแต่งกิ่ง เพราะสบู่ดำจะออกลูกเมื่อมีการแตกยอดใหม่ นอกจากนี้ควรมีการให้น้ำ 4-5 วันต่อ 1 ครั้ง



ภาพที่ 2.1 ต้นสบู่ดำที่มีการออกดอกและผล

ผลสบู่ดำมีลักษณะเป็นพู่ ส่วนมากจะมี 3 พู่ ผลอ่อนมีสีเขียวอ่อน เวลาสุกแก่จัดจะมีสีเหลือง อายุของผลสบู่ดำตั้งแต่ออกดอกถึงผลแก่ประมาณ 60 – 90 วัน ส่วนของเมล็ดมีสีดำ มีลักษณะกลมรี เปลือกนอกสีดำเนื้อในสีขาว เมล็ดกว้างประมาณ 1 เซนติเมตร ยาวประมาณ 2 เซนติเมตร น้ำหนักรวมของ 100 เมล็ด ประมาณ 70 กรัม ภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 ลักษณะเมล็ดสบูดำ

การปลูกสบูดำเพื่อนำน้ำมันจากเนื้อในเมล็ดมาผลิตเป็นน้ำมันทดแทนจำเป็นต้องมีการวิจัยและพัฒนาเพื่อยกระดับผลผลิตให้สูงขึ้น นอกจากนี้ยังต้องมีการวิจัยด้านการปรับปรุงสายพันธุ์ และมีการสนับสนุนอย่างต่อเนื่อง ปัจจุบันมีหลายจังหวัดที่ทำการเพาะปลูกสบูดำเพื่อใช้ผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง เช่น ร้อยเอ็ด นครราชสีมา ชัยนาท ปราจีนบุรี เพชรบุรีและเชียงใหม่ เป็นต้น

2.1.2 การสกัดน้ำมันสบูดำดิบ [21-22]

วิธีการสกัดน้ำมันสบูดำดิบที่นิยมมี 3 วิธีคือ

2.1.2.1 การสกัดในห้องปฏิบัติการโดยใช้วิธีการบดละเอียด และสกัดด้วยตัวทำละลายปิโตรเลียมอีเทอร์ วิธีการนี้จะทำให้ได้ปริมาณน้ำมันจากเมล็ดรวมเปลือกร้อยละ 34.96 และจากเนื้อในเมล็ดร้อยละ 54.68 ในกรณีที่นำเมล็ดสบูดำมาอุ่นให้ความร้อน หรือตากแดด และนำมาหีบจะทำให้ได้ปริมาณน้ำมันมากขึ้น

2.1.2.2 การสกัดด้วยระบบไฮดรอลิก จะได้ปริมาณน้ำมันประมาณร้อยละ 20-25 และมีน้ำมันตกค้างในกากร้อยละ 10-15

2.1.2.3 การสกัดด้วยระบบอัดเกลียว จะได้ปริมาณน้ำมันประมาณร้อยละ 25-30 และมีน้ำมันตกค้างในกากร้อยละ 5-10

สำหรับวิธีการสกัดด้วยระบบไฮดรอลิก และระบบอัดเกลียวจะต้องนำเมล็ดมาทุบพอแตกและนำไปให้ความร้อนโดยการนำไปตากแดดหรือหนึ่งหรือนำเข้าตู้อบก่อนนำเข้าเครื่องสกัด เพื่อให้การสกัดน้ำมันทำได้ง่ายขึ้น น้ำมันที่ได้จากการสกัดจะต้องนำไปกรองสิ่งสกปรกออกหรือทิ้งให้ตกตะกอนก่อนนำไปใช้งานโดยเมล็ดสบูดำปริมาณ 4 กิโลกรัมจะสกัดน้ำมันได้ ประมาณ 1 ลิตร เหลือเป็นกากสบูดำ 3 กิโลกรัมสามารถนำไปทำเป็นปุ๋ยอินทรีย์จากพืชได้ น้ำมันสบูดำจะมีสีตั้งแต่เหลืองอ่อนจนถึงเข้ม

2.1.3 สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันสบู่ดำ

ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดของกรดไขมันที่มีอยู่ในน้ำมันสบู่ดำ เนื่องจากน้ำมันสบู่ดำมีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวอยู่ในปริมาณสูงกว่ากรดไขมันอิ่มตัว จากในอดีตที่ผ่านมาพบว่าสบู่ดำมีสารพิษที่ก่อให้เกิดมะเร็ง ในปัจจุบันมีการมีการตรวจสอบพบว่ามีสารพิษ 3 ชนิดคือฟอร์บอลเอสเทอร์ เคอร์ซีนและไซยาไนด์ โดยฟอร์บอลเอสเทอร์พบมากในส่วนของน้ำมันและน้ำยางสบู่ดำ สำหรับไซยาไนด์พบในทุกส่วนของต้นสบู่ดำ ถ้ารับประทานสารประเภทดังกล่าวจะทำให้เกิดอาการคลื่นไส้อาเจียนและท้องเสีย อย่างไรก็ตามในการใช้งานเป็นเชื้อเพลิง สารพิษดังกล่าวจะสามารถสลายตัวได้ในอุณหภูมิของห้องเผาไหม้

ตารางที่ 2.1 ชนิดและปริมาณกรดไขมันที่มีอยู่ในน้ำมันสบู่ดำ [21-22]

ชนิดของกรดไขมัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก
กรดไขมันอิ่มตัว	20.9
กรดพาล์มติก	14.9
กรดสเตียริก	6.0
กรดไขมันไม่อิ่มตัว	78.6
กรดโอเลอิก	41.2
กรดลิโนเลอิก	37.4

สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันสบู่ดำ วิเคราะห์โดยวิธีมาตรฐาน ของ AOCS และวิธีมาตรฐานของ ASTM ในรายการค่าความหนืด ค่าความร้อน และปริมาณซัลเฟอร์ ดังแสดงข้อมูลในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันสบู่ดำ [21-22]

สมบัติ	ค่าที่ได้
1. ค่าความถ่วงจำเพาะ ที่ 25 องศาเซลเซียส	0.9147
2. ดัชนีหักเห ที่ 25 องศาเซลเซียส	1.4694
3. ค่าความเป็นกรด	0.99
4. ค่าแซฟอนิฟิเคชัน (มิลลิลิตรโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ / 1 กรัมไขมัน)	145.20
5. ค่าไอโอดีนแบบวิจส์ (กรัมไอโอดีน / 100 กรัม)	101.40
6. ค่าปริมาณไฮดรอกซิล	3.13
7. ปริมาณน้ำและสิ่งที่ยะเหยได้ที่ 150 องศาเซลเซียส (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.14
8. ค่าความหนืด ที่ 35 องศาเซลเซียส (เซนติสโตกส์)	40.29
9. ปริมาณซิลเฟอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.9
10. ค่าความร้อน (บีทียูต่อปอนด์)	16.789

2.2 ยางพารา [10, 23-29]

2.2.1 ลักษณะทั่วไปของยางพารา

ยางพารา (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg.) เป็นไม้ยืนต้นที่มีถิ่นกำเนิดในบริเวณร้อนและชุ่มชื้น ขึ้นแถบลุ่มแม่น้ำอะเมซอนในทวีปอเมริกาใต้ ต่อมาได้มีการขยายการปลูกไปยังประเทศใกล้เคียงสูตรประเทศที่เป็นแหล่งผลิตยางพาราที่สำคัญได้แก่ มาเลเซีย อินโดนีเซีย และไทย (สุจินต์ แม้นเหมือน ประพาส รมเย็นและชัยโรจน์ ธรรมรัตน์, 2555, หน้า 15-19) ยางพาราเป็นพืชที่ใช้ปุ๋ยน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับพืชเศรษฐกิจอื่นๆเช่น ปาล์มน้ำมันและไม้ผล (อารักษ์ จันทูมา, 2551, หน้า 69-77) ลักษณะต้นยางพาราดังแสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 ลักษณะต้นยางพารา

ที่มา: <http://kanchanapisek.or.th/kp6/New/sub/book/>

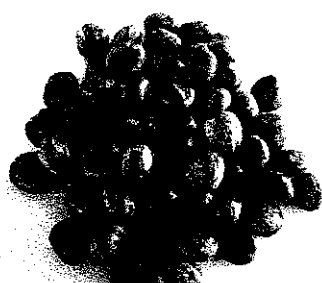
สำหรับประเทศไทย ยางพาราจัดเป็นพืชเศรษฐกิจชนิดหนึ่งที่สำคัญและมีการปลูกเกือบทั่วทุกภาค ข้อมูลพื้นที่ปลูกยางพาราจากสำนักงานเศรษฐกิจการเกษตรพบว่าในปี พ.ศ.2552 ประเทศไทยมีพื้นที่ปลูกยาง 17,254,317 ไร่ กระจายอยู่ในภาคใต้ 11,512,990 ไร่ ภาคตะวันออกและภาคกลาง 2,063,418 ไร่ ภาคตะวันออกเฉียงเหนือ 2,984,097 ไร่และภาคเหนือ 693,812 ไร่ การเพิ่มพื้นที่ปลูกยางพาราเป็นการสร้างรายได้ให้แก่เกษตรกรและยังสร้างสมดุลให้โลกเพราะในการเจริญเติบโตของยางพาราจะดูดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสง ต้นยางพาราที่มีอายุ 10 ปีสามารถเก็บกักคาร์บอนไดออกไซด์ในรูปมวลชีวภาพได้ 26.43 ตันต่อไร่และดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ 3.73 ตันต่อไร่ (กรกัญญา อักษรเนียม, 2554, หน้า 180-181) เมื่อดันยางพารามีอายุมากขึ้นจะสามารถเก็บกักคาร์บอนไดออกไซด์ในรูปของมวลชีวภาพและสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้เพิ่มขึ้น

2.2.2 เมล็ดยางพารา

เมล็ดยางพาราจัดเป็นผลพลอยได้ชนิดหนึ่งที่ได้จากต้นยางพารานอกเหนือจากน้ำยางพาราและไม้ยางพารา ต้นยางพาราจะให้ผลผลิตเมล็ดยางพาราก่อนต้นยางถูกเปิดกรีด โดยทั่วไปเมล็ดยางพาราจะแตกจากฝักร่วงตกจากต้นประมาณช่วงเดือนกรกฎาคมถึงเดือนกันยายน ปัจจัยที่มีผลต่อการให้ผลผลิตเมล็ดยางพารา คือโรคทางใบ เช่นโรคราแป้ง โรคใบจุดนูน และโรคใบร่วงในช่วงที่ฝนตกชุก การเก็บรวบรวมเมล็ดยางพาราดำเนินการโดยเจ้าของสวนและแรงงานรับจ้างเก็บเมล็ดยางพารา จากรายงานในประเทศไทยจะผลิตเมล็ดยางพาราได้ 10 กิโลกรัมต่อไร่ต่อปี ในขณะที่ประเทศอินเดียจะผลิตเมล็ดยางพาราได้ 24 กิโลกรัมต่อไร่ต่อปี

เมล็ดยางพาราเป็นเมล็ดพืชน้ำมันที่เสี้ง่ายดังนั้นภายหลังจากการเก็บจะต้องรีบขายหรือนำไปใช้ประโยชน์เช่น นำมาเพาะปลูกแล้วติดตามขายเป็นต้นกล้ายาง นอกจากนี้ในส่วนเนื้อจะมีน้ำมันซึ่งสามารถนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิง ส่วนของกากเมล็ดยางมีโปรตีนสูงใช้ในการเลี้ยงสัตว์เช่น วัว และสัตว์ปีก (อารักษ์ จันทูมา, 2551, หน้า 69-77) ถูที่ปลูกยางแก่เต็มที่จะอยู่ในช่วงเดือนมิถุนายนถึงเดือนธันวาคมสามารถนำมาสกัดเชื้อเพลิงได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับพื้นที่ปลูกและความอุดมสมบูรณ์ของดินและน้ำ (คัดลอกจาก เรื่องไบโอดีเซลจากเมล็ดยางพารา อีกทางเลือก "พืชพลังงาน สืบค้นจาก <http://www.biodiesel.rdi.ku.ac.th>)

โดยทั่วไปเมล็ดยางพารามีน้ำหนักสดอยู่ระหว่าง 3 ถึง 5 กรัมต่อ 1 เมล็ด ประกอบด้วยเนื้อในเมล็ดร้อยละ 40 กะลาเปลือกเมล็ดร้อยละ 35 และน้ำร้อยละ 25 ปริมาณน้ำมันที่มีอยู่ในเนื้อเมล็ดที่ตากแห้งมีประมาณร้อยละ 35-38 และเป็นส่วนกากเมล็ดร้อยละ 57-62 ส่วนเนื้อในเมล็ดยางที่กระเทาะเปลือกและแห้งสามารถเก็บไว้ได้เป็นเวลา 4 เดือนโดยไม่เน่าเสีย ภาพที่ 2.4 และ 2.5 แสดงภาพของเมล็ดยางพาราและเนื้อในเมล็ดยางพาราตามลำดับ



ภาพที่ 2.4 ลักษณะของเมล็ดยางพารา



ภาพที่ 2.5 ลักษณะของเนื้อในเมล็ดยางพารา

2.2.3 น้ำมันเมล็ดยางพารา

น้ำมันเมล็ดยางพาราจัดเป็นน้ำมันที่สามารถระเหยแห้งปานกลาง สีเหลืองอ่อน กินไม่ได้ ไม่จับตัวเป็นตะกอน ในน้ำมันประกอบด้วยกรดไขมันอิ่มตัวประมาณร้อยละ 17-22 และกรดไขมันไม่อิ่มตัวประมาณร้อยละ 17-82 ในทางอุตสาหกรรมสามารถนำไปทำสบู่ ใช้เป็นน้ำมันแทนน้ำมันลินสีดเพื่อผสมทำสี ใช้ผสมสารเคลือบป้องกันการสึกกร่อน น้ำมันเมล็ดยางพาราไม่สามารถบริโภคได้เนื่องจากในส่วนของเนื้อในเมล็ดมีกรดไฮโดรไซยาไนด์ 749 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ชนิดของกรดไขมันที่มีอยู่ในน้ำมันเมล็ดยางพาราและสมบัติของน้ำมันเมล็ดยางพาราแสดงในตารางที่ 2.3 และ 2.4 ตามลำดับ

ตารางที่ 2.3 ชนิดและปริมาณกรดไขมันที่มีอยู่ในน้ำมันเมล็ดยางพารา[28]

ชนิดของกรดไขมัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก
กรดไขมันอิ่มตัว	
กรดพาล์มติก	10.2
กรดสเตียริก	8.7
กรดไขมันไม่อิ่มตัว	
กรดโอเลอิก	24.6
กรดลิโนลลิก	39.6
กรดลิโนลินิก	16.3

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันเมล็ดยางพารา [29]

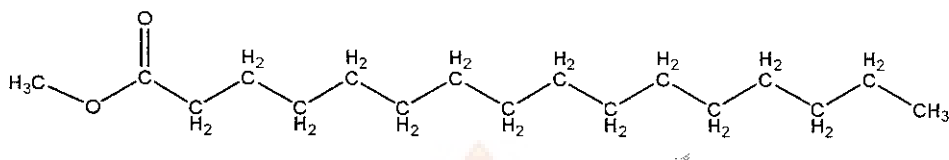
สมบัติ	ค่าที่ได้
1. ค่าความถ่วงจำเพาะ ที่ 25 องศาเซลเซียส	0.9147
2. ค่าความเป็นกรด	0.99
3. ค่าแซฟอนิฟิเคชัน (มิลลิลิตรโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ / 1 กรัมไขมัน)	145.20
4. ค่าไอโอดีนแบบวิจส์ (กรัมไอโอดีน / 100 กรัม)	101.40
5. ปริมาณน้ำและสิ่งที่ระเหยได้ที่ 150 องศาเซลเซียส (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.14
6. ค่าความหนืด ที่ 35 องศาเซลเซียส (เซนติสโตกส์)	40.29
7. ปริมาณซัลเฟอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.9
8. ค่าความร้อน (บีทียูต่อปอนด์)	16.789

2.3 ไบโอดีเซล [30-32]

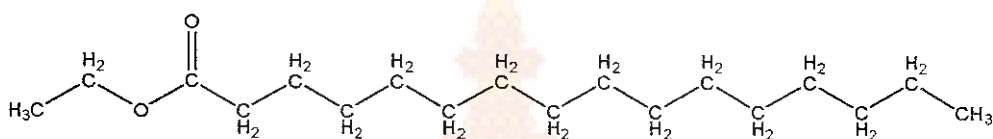
2.3.1 คำจำกัดความ

ตามมาตรฐาน ASTM D6751 ได้ให้คำจำกัดความของไบโอดีเซล ว่าเป็น แอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันสายยาวที่ได้มาจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ประกอบด้วยโมเลกุลของแอลกอฮอล์ 1 โมเลกุลเชื่อมต่อกับพันธะเอสเทอร์

ถ้าใช้เมทานอลจะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ แต่ถ้าใช้เอทานอลจะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลเอสเทอร์ ตัวอย่างโครงสร้างของเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์ ดังแสดงในภาพที่ 2.6



เมทิลพาล์มิเตต

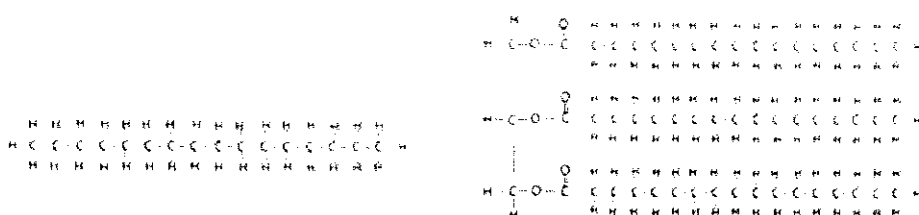


เอทิลพาล์มิเตต

ภาพที่ 2.6 โครงสร้างของเมทิลพาล์มิเตตและเอทิลพาล์มิเตต

ไบโอดีเซลสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลที่แปรรูปมาจากปิโตรเลียมได้เนื่องจากเมื่อพิจารณาโครงสร้างของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์จะมีขนาดโครงสร้างโมเลกุลของแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ซึ่งมีส่วนของสายไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนอยู่ในช่วงใกล้เคียงกับจำนวนคาร์บอนในน้ำมันดีเซล ดังแสดงในภาพที่ 2.7 ในปัจจุบันไบโอดีเซลถูกใช้งานทั้งแบบที่เป็นไบโอดีเซล B100 และแบบที่ใช้ผสมกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนต่างๆ เช่น ไบโอดีเซล B5 ไบโอดีเซล B10¹ เป็นต้น

¹ B10 หมายถึงไบโอดีเซลหรือแอลคิลเอสเทอร์ร้อยละ 10 ผสมกับน้ำมันดีเซลพื้นฐานร้อยละ 90 โดยปริมาตร



ตัวอย่างโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันดีเซล

โครงสร้างของโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์

ภาพที่ 2.7 เปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันดีเซลกับโครงสร้างของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชหรือไขสัตว์

2.3.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

กระบวนการผลิตไบโอดีเซล หรือการสังเคราะห์เอสเทอร์จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ทำได้ 3 วิธี คือ

2.3.2.1 การทำปฏิกิริยาของน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ โดยใช้เบสหรือกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือที่เรียกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

2.3.2.2 การทำปฏิกิริยาของน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิและความดันสูงโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ภาวะเหนือจุดวิกฤต

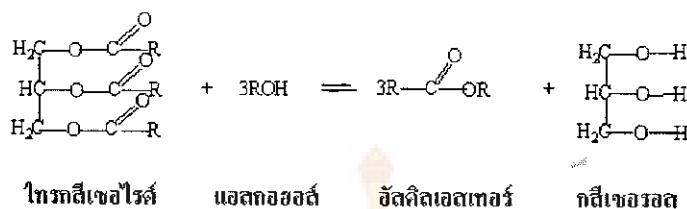
2.3.2.3 การทำปฏิกิริยาเปลี่ยนน้ำมันพืชหรือไขสัตว์ให้เป็นกรดไขมัน และให้กรดไขมันทำปฏิกิริยาต่อกับแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นเอสเทอร์ หรือเรียกว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน (Esterification)

อย่างไรก็ตามการเลือกใช้กระบวนการใดให้เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการคือ ชนิดและคุณภาพของวัตถุดิบ เงินลงทุน ในปัจจุบันการผลิตไบโอดีเซลนิยมใช้กระบวนการทรานส์-เอสเทอร์ิฟิเคชัน

2.3.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเริ่มรู้จักครั้งแรกในปี ค.ศ. 1853 เมื่อถูกนำมาใช้ในการผลิตกลีเซอรอลจากน้ำมันละหุ่ง (Castor oil) โดยนำน้ำมันละหุ่งมาทำปฏิกิริยากับเอทานอล ในปัจจุบันปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ิฟิเคชันหรือเรียกอีกชื่อว่าแอลกอฮอล์ลิซิส (Alcoholysis) เป็นปฏิกิริยาเคมีที่นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ดังแสดงในภาพที่ 2.8 โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักที่อยู่ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์จะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดผลิตภัณฑ์เป็นแอลคิลเอสเทอร์ผสมของกรดไขมันหลายชนิดกับผลพลอยได้คือกลีเซอรอล ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ แอลกอฮอล์ที่นิยมใช้มากที่สุดคือ

เมทานอลเพราะเป็นแอลกอฮอล์ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง และมีราคาถูก อย่างไรก็ตามในบางประเทศ เช่นประเทศบราซิลจะใช้เอทานอลเพราะสามารถผลิตได้ในประเทศที่มีราคาถูกกว่า



ภาพที่ 2.8 สมการเคมีแสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

2.3.3.1 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจำเป็นต้องคำนึงถึงปัจจัยต่างๆดังนี้ คือ

1) ชนิดของแอลกอฮอล์

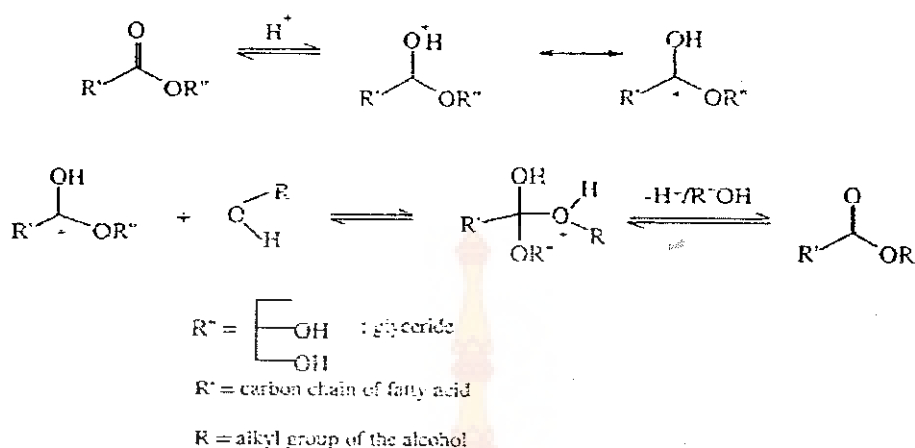
จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการรายงานการใช้แอลกอฮอล์หลายชนิดซึ่งได้แก่ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล ไอโซโพรพานอล บิวทานอลและเพนทานอล เป็นต้น แต่โดยทั่วไปจะใช้ เมทานอลและเอทานอล โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมทานอลเนื่องจากเป็นแอลกอฮอล์ที่มีราคาถูก โมเลกุลมีขนาดเล็กและมีขี้วมัก ทำให้สามารถละลายตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย อย่างไรก็ตามควรใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ให้มากเกินไปเพื่อให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปทางขวา ซึ่งมีผลทำให้ได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์สูง

2) ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบ่งได้เป็น 3 ชนิดคือ กรด เบส และเอนไซม์

2.1) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรดที่ใช้ อาทิเช่น กรด ซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลโฟนิก เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้เหมาะสำหรับทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืชที่มีปริมาณของกรดไขมันอิสระสูง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จะช่วยทำให้กรดไขมันอิสระเปลี่ยนไปเป็นเอสเทอร์ในปริมาณสูง การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดช้ากว่าเมื่อใช้เบส และต้องใช้เวลาอันจึงจะเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรดยังก่อให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนอุปกรณ์ในกระบวนการผลิต

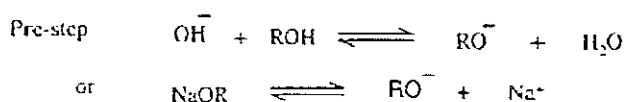
กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในภาพที่ 2.9 แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาของมอนอกลิเซอไรด์ ซึ่งปฏิกิริยาเริ่มจากที่ตำแหน่งคาร์บอนิลเกิด โปรโตเนชัน (protonation) เปลี่ยนไปเป็นลักษณะของคาร์โบแคทไอออน (carbocation) หลังจากนั้นแอลกอฮอล์ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นนิวคลีโอไฟล์จะเข้าไปชนที่ตำแหน่งคาร์โบแคทไอออนและเกิดการจัดโครงสร้างใหม่ได้โมเลกุลของเอสเทอร์และกลีเซอรอล



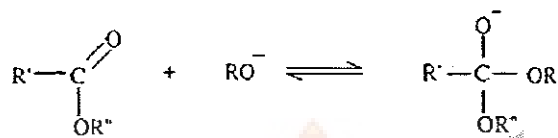
ภาพที่ 2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [8]

2.2) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบส ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสที่ใช้มีหลายชนิด เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ โซเดียมเอไมด์ โซเดียมไฮดราไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมเมทอกไซด์ และโพแทสเซียมเอไมด์ เป็นต้น โดยทั่วไปนิยมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เพราะมีราคาถูก การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการกักต่อน้อยกว่ากรด และเมื่อใช้ในปริมาณที่เท่ากันการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด เมื่อเทียบปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นก็ใกล้เคียงกัน

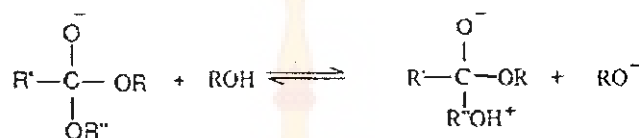
กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเมื่อใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในภาพที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเริ่มจากตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปดึงไฮโดรเจนจากแอลกอฮอล์เกิดเป็นแอลคอกไซด์ไอออนซึ่งเป็นนิวคลีโอไฟล์จะเข้าไปชนกลุ่มคาร์บอนิล (Carbonyl group) เกิดการจัดโครงสร้างใหม่เปลี่ยนไปเป็นเอสเทอร์และกลีเซอรอล



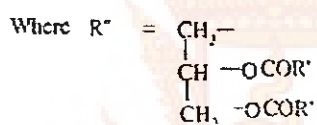
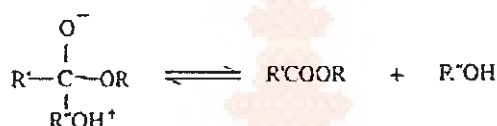
Step. 1.



Step. 2.



Step. 3.



ภาพที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเมื่อใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [8]

3) ปริมาณความชื้นและกรดไขมันอิสระ

น้ำมันที่จะนำมาเตรียมไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคควมชื้นค่ากรดไขมันอิสระต่ำกว่าร้อยละ 1 และสารตั้งต้นทุกตัวควรปราศจากน้ำ (Anhydrous) แต่ถ้าน้ำมันพืชมีค่ากรดไขมันอิสระมากกว่าร้อยละ 1 จะต้องเพิ่มปริมาณเบสมากขึ้นเพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาสะเทินกรดไขมันอิสระก่อนนำน้ำมันพืชไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เพราะน้ำและเบสจะทำให้เกิดปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน (Saponification) หรือปฏิกิริยาการเปลี่ยนเป็นสบู่ ตามภาพที่ 2.11 ซึ่งสบู่ที่เกิดขึ้นจะทำให้เกิดปัญหาในขั้นตอนการแยกเอสเทอร์และกลีเซอรอลออกจากกัน เพราะสบู่ทำหน้าที่ลดแรงตึงผิวทำให้ผลิตภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิดเกิดอิมัลชันทำให้การแยกชั้นทำได้ยากขึ้น



ภาพที่ 2.11 ปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน

4) อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น

อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นระหว่างแอลกอฮอล์กับไตรกลีเซอไรด์ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดซึ่งมีผลกระทบต่อปริมาณผลผลิตของแอลคิลเอสเทอร์จากมวลสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยทางทฤษฎีแล้วต้องการแอลกอฮอล์ 3 โมลทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืช 1 โมล แต่เนื่องจากปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ดังนั้นจึงต้องใช้แอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากเกินไปเพื่อให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนจากซ้ายไปขวา

อย่างไรก็ตาม เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชสูงขึ้นจะมีผลต่อการแยกชั้นระหว่างเอสเทอร์กับกลีเซอรอล เนื่องจากปริมาณแอลกอฮอล์มากทำให้มีน้ำอยู่ในปฏิกิริยามากตามไปด้วย ไม่ว่าจะเป็นน้ำที่มีอยู่ในแอลกอฮอล์หรือน้ำที่เกิดจากการทำปฏิกิริยา ซึ่งน้ำจะทำให้มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับไตรกลีเซอไรด์เพิ่มขึ้น

5) อุณหภูมิ

ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน สามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่างๆขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบ และแอลกอฮอล์ที่นำมาใช้ในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิต่างกันจะส่งผลต่อให้ปริมาณผลผลิตของไบโอดีเซล อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะช่วยลดความหนืดของน้ำมันและเพิ่มการสัมผัสของน้ำมันกับสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจึงทำให้ปริมาณเอสเทอร์สูงขึ้น แต่ไม่นิยมใช้อุณหภูมิแอลกอฮอล์ที่สูงกว่าจุดเดือดของแอลกอฮอล์เพราะอาจเกิดการสูญเสียจากการระเหยของระบบที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

6) เวลา

อัตราการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์เป็นเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันถั่วลิสง น้ำมันเมล็ดฝ้าย น้ำมันดอกทานตะวันและน้ำมันถั่วเหลือง เมื่อทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันที่ 6:1 และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของน้ำมัน อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เมื่อเวลาผ่านไป 1 นาที น้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันดอกทานตะวันจะเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ประมาณร้อยละ 80 และเมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมงผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันทั้ง 2 ชนิด มีค่าใกล้เคียงกัน คือ ร้อยละ 93-98 อย่างไรก็ตามเมื่อถึงจุดที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ที่จุดสมดุล ปริมาณของเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นจะไม่เพิ่มอีกต่อไป

2.3.4 มาตรฐานคุณภาพไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลมีคุณภาพที่หลากหลายขึ้นอยู่กับวัตถุดิบและวิธีการผลิต ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการกำหนดมาตรฐานกลางที่เหมาะสมเพื่อให้สามารถนำไบโอดีเซลไปใช้งานได้โดยไม่มีปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์ และใช้เป็นมาตรฐานอ้างอิงสำหรับผู้ผลิต จำหน่ายและใช้งาน ปัจจุบันทั้งยุโรปและอเมริกาได้มีการกำหนดมาตรฐานคุณภาพไบโอดีเซลแล้ว มาตรฐานที่ทางยุโรปกำหนดคือ DIN EN 14214 และมาตรฐานอเมริกาคือ ASTM D 6751 โดยมาตรฐานทั้งสองได้ระบุหลักเกณฑ์และสมบัติต่างๆทั้งทางด้านเคมีและกายภาพที่จำเป็นต้องทดสอบก่อนนำไปใช้งาน สำหรับน้ำมันไบโอดีเซลที่มีจำหน่ายในประเทศไทย จะต้องมียสมบัติ

เป็นไปตามข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรตไขมัน ตามที่กรมธุรกิจพลังงานกำหนดรายละเอียดข้อกำหนดแสดงในภาคผนวก ข โดยที่มาและความสำคัญของข้อกำหนดการวิเคราะห์คุณลักษณะทางเคมีและทางกายภาพของไบโอดีเซล

2.3.4.1 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester content , ทดสอบตามวิธีมาตรฐาน EN 14103) คือ องค์ประกอบหลักของไบโอดีเซล ซึ่งทำให้ไบโอดีเซลมีสมบัติคล้ายน้ำมันดีเซล ปริมาณเอสเทอร์ที่ผลิตได้ใช้เป็นตัววัดความสมบูรณ์ของตัวทำปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ผลิตไบโอดีเซล (ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน) หรือใช้เป็นตัววัดผลผลิตที่ได้ ไบโอดีเซลที่มีปริมาณเอสเทอร์ต่ำทำให้ประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ลดลงเพราะมีสิ่งเจือปนต่างๆที่ปนผสมอยู่ เช่น โมโน-,ได-และไตรกลีเซอไรด์ , กลีเซอรอลอิสระและแอลกอฮอล์ อาจทำให้ไบโอดีเซลมีความหนืดสูงหรือต่ำเกินไป น้ำมันฉีดเป็นฝอยได้ไม่ดี เกิดการสะสมของคราบสกปรกในเครื่องยนต์ มีตะกอนเกิดขึ้นได้ง่ายเมื่ออุณหภูมิต่ำลง

2.3.4.2 ปริมาณแอลกอฮอล์ (Alcohol content , ทดสอบตามวิธีมาตรฐาน EN 14110) ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีการใช้แอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้นซึ่งจำเป็นต้องใช้ในปริมาณที่มากเกินไปพอเพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์มากที่สุด จึงจำเป็นต้องมีการแยกแอลกอฮอล์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกไป เพราะแอลกอฮอล์จะทำให้ซีเทนล้มเบอร์ , คุณสมบัติในการหล่อลื่นและอุณหภูมิจุดวาบไฟต่ำลง ทั้งยังมีผลต่อชิ้นส่วนเครื่องยนต์ที่ทำด้วยโลหะประเภทอะลูมิเนียม สังกะสี เกิดการกัดกร่อน

2.3.4.3 โมโน-,ได-และไตรกลีเซอไรด์ (Mono-,Di-and Triglyceride , ทดสอบ ตามวิธีมาตรฐาน EN 14105) น้ำมันพืชและไขมันสัตว์มีโมโน-,ได-และไตรกลีเซอไรด์ เป็นองค์ประกอบอยู่แล้วในธรรมชาติ เมื่อทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยา โมโน-,ได-และไตรกลีเซอไรด์จะเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลและกลีเซอรอล ซึ่งในไบโอดีเซลอาจมี โมโน-,ได-และไตรกลีเซอไรด์ที่ไม่เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์เหลืออยู่บางส่วน ซึ่งส่วนใหญ่จะตกตะกอนลงมาด้านล่างพร้อมกับกลีเซอรอลและถูกแยกออกไปในขั้นตอนการล้าง ถ้ามีโมโน-,ได-และไตรกลีเซอไรด์ในปริมาณมากจะทำให้ไบโอดีเซลมีความหนืดสูงขึ้นและไม่เป็นไปตามข้อกำหนด มีผลทำให้น้ำมันฉีดเป็นฝอยได้ไม่ดี เกิดคราบสกปรกที่ปลายหัวฉีด ลูกสูบ วาล์วและมีผลต่อความทนทานของเครื่องยนต์

2.3.4.4 ความหนืด (Viscosity , ทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 445) ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นในเรื่องความหนืดของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ ซึ่งมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซล 10 - 15 เท่า จึงจำเป็นต้องเปลี่ยนน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์เป็นไบโอดีเซล ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันก่อนนำมาใช้งาน เพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่มีความหนืด ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล ถ้าหากความหนืดสูงเกินไปจะมีผลต่อการไหลของน้ำมันผ่านท่อ หัวฉีดและรูหัวฉีด มีผลต่อรูปแบบการสเปรย์ของน้ำมัน อาจเกิดการสะสมของเขม่าและการปนผสมของน้ำมันเชื้อเพลิงในถังน้ำมันหล่อลื่น ปัญหาดังกล่าวทำให้อายุการใช้งานของเครื่องยนต์สั้นลง หากความหนืดต่ำเกินไปอาจทำให้เกิดการสึกหรอของเครื่องยนต์ ระบบฉีดเชื้อเพลิง และมีผลทำให้ วัสดุสูญเสียกำลัง (Power loss)

2.3.4.5 ค่าความเป็นกรต (Acid value , ทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 664) เป็นค่าที่บ่งชี้ถึงปริมาณกรตไขมันอิสระ ปริมาณกรตที่เกิดจากการเสื่อมสภาพของน้ำมันและ การเผาไหม้ หรืออาจ

มาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่กำจัดออกไม่หมดในกระบวนการผลิต (กรณีผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด) และ การใช้กรดปรับความเป็นกรด – ต่าง ระหว่างขั้นตอนการ ผลิตไบโอดีเซล ค่าความเป็นกรดอาจทำให้เกิดปัญหาการเกิดสิ่งสกปรกในเครื่องยนต์ อายุการใช้งานของปั๊มและไส้กรองน้ำมันสั้นลง

2.3.4.6 ความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation stability , ทดสอบตามวิธีมาตรฐาน EN 14112) ไบโอดีเซลอาจเกิดการเสื่อมสภาพจากการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ง่ายกว่าน้ำมัน ดีเซลมาก เพราะโดยธรรมชาติไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชชนิดต่างๆจะมีปริมาณความไม่อิ่มตัวสูงอยู่ใน ปริมาณที่ต่างกัน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องวัดค่าความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อทดสอบถึง ความยากง่ายในการเกิดการเสื่อมสภาพของน้ำมัน น้ำมันที่ถูกออกซิไดซ์จะเกิดการเปลี่ยนสี มีปริมาณกรด มากขึ้น เกิดตะกอน คราบยางเหนียว เมื่อนำไปใช้งานมีผลทำให้วัสดุชิ้นส่วนที่ใช้ในระบบเชื้อเพลิงของ เครื่องยนต์เกิดการเสื่อมสภาพ ตะกอนที่เกิดขึ้นอาจอุดตันไส้กรองน้ำมันเชื้อเพลิง ทำให้หัวฉีดอุดตัน และ เกิดการสะสมสิ่งสกปรกในห้องเผาไหม้

2.3.4.7 ซีเทนัมเบอร์ (Cetane number , ทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 163) คำนับบอ ถึงความสามารถในการจุดระเบิดตัวเองของน้ำมันภายใต้การอัด น้ำมันที่มีซีเทนัมเบอร์สูงทำให้เครื่องยนต์ สามารถสตาร์ทติดได้ง่ายไม่มีปัญหา เครื่องยนต์เดินเรียบไม่เกิดการน็อก ส่วนน้ำมันที่มีซีเทนัมเบอร์ต่ำทำให้ การจุดติดไฟยากโดยเฉพาะเมื่ออุณหภูมิต่ำ เครื่องยนต์จะสะดุดและมีโอกาสเกิดการน็อกสูง

2.3.4.8 ปริมาณน้ำ (Water content , ทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 2709) เป็นการวัด หาปริมาณน้ำที่แยกออกมาได้จากไบโอดีเซล น้ำในไบโอดีเซลส่วนใหญ่ได้มาจากการควบแน่นของน้ำใน บรรยากาศลงมาผสมในเนื่อน้ำมัน การมีน้ำปนอยู่ในไบโอดีเซลเป็นเวลานานจะมีความเป็นกรดสูงซึ่ง หากนำไปใช้งานจะทำให้ชิ้นส่วนวัสดุในระบบน้ำมันเชื้อเพลิงรถยนต์เสียหาย

2.3.4.9 ปริมาณกำมะถัน (Sulfur content , ทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622) กำมะถันมีอยู่ทั้งในน้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์ที่นำมาใช้ผลิตไบโอดีเซล โดยเฉพาะน้ำมันใช้แล้วอาจมี ปริมาณกำมะถันสูงถึง 40 พีพีเอ็ม โดยมีแหล่งมาจากอาหารที่นำมาทอดในน้ำมัน กำมะถันในน้ำมันจะทำให้ เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และฝุ่นละอองหลังการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ และส่งผลทำให้อายุการใช้งาน ของเครื่องยนต์สั้นลง

2.3.4.10 ปริมาณฟอสฟอรัส (Phosphorous content , ทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 4951) ปริมาณฟอสฟอรัสส่วนใหญ่มาจากกระบวนการขจัดยางเหนียวในน้ำมันพืชโดยการใช้กรดฟอสฟอริก จึงทำให้มีฟอสฟอรัสอยู่ในน้ำมันซึ่งนำมาเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิต ไบโอดีเซล ซึ่งฟอสฟอรัสมีผลทำให้อายุการใช้งานของเครื่องยนต์สั้นลง

2.3.4.11 ปริมาณเถ้าซัลเฟต (Sulfate ash content , ทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 874) ปริมาณเถ้าซัลเฟตขึ้นอยู่กับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลืออยู่ในไบโอดีเซล และปริมาณโลหะที่ หลุดออกมาหลังจากการใช้งาน ซึ่งอาจอยู่ในรูปของสารประกอบโลหะกับสบู่ที่ละลายน้ำได้ เมื่อเกิดการเผา ไหม้ทำให้สิ่งเจือปนเหล่านี้กลายเป็นเถ้าตกค้างอยู่ในเครื่องยนต์ โดยเถ้าที่ตกค้างอยู่ในเครื่องยนต์อาจทำให้

เกิดการอุดตันที่ไส้กรองทำให้น้ำมันไหลไม่สะดวก ส่วนโลหะที่หลุดออกมาหลังจากการใช้งานและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือนอยู่ ทำให้เกิดรอยสีที่หัวฉีด บั้มลูกสูบและแหวน

2.3.4.12 สิ่งเจือปนทั้งหมด (Total contamination , ทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 12662) สิ่งเจือปนในไบโอดีเซลส่วนใหญ่เกิดจากปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เช่น กลีเซอรอล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือ กรดไขมันอิสระ เป็นต้น ซึ่งขึ้นอยู่กับประเภทของวัตถุดิบที่ใช้ สิ่งปนเปื้อนโดยมากมักถูกขจัดออกในขั้นตอนการล้าง แต่ก็ยังมีส่วนที่เหลืออยู่ในไบโอดีเซล ซึ่งมีผลต่าง ๆ ต่อการทำงานของเครื่องยนต์ เช่น การเสื่อมสภาพของน้ำมัน สมบัติสำหรับใช้งานที่อุณหภูมิต่ำและการเกิดสิ่งสกปรกในเครื่องยนต์

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [33-34]

ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายถึงสารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นหรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เข้าไปทำปฏิกิริยาหรือรบกวนสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ ทั้งนี้เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีสมบัติเหมือนเดิม ตัวเร่งปฏิกิริยามี 2 ประเภทถ้าแบ่งตามวิธภาค คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เป็นปฏิกิริยาที่มีวิธภาคเหมือนกับสารที่เข้าทำปฏิกิริยา ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ที่มีสมบัติเป็นกรด และ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดในหัวข้อถัดไป

2.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์จะเกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธภาคต่างกัน หรือเรียกว่า การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis) ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นที่อยู่ในวิธภาคแก๊สหรือของเหลว ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.1.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์จะประกอบไปด้วย 2 ส่วนที่สำคัญคือ

1) ตัวรองรับ (Support) จะทำหน้าที่เป็นโครงสร้างที่หากลุ่มอะตอมของโลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะทั้งนี้เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นเกิดการกระจายตัวที่ดี ตัวรองรับที่เลือกใช้มีหลายชนิดเช่น ซิลิกา อะลูมินา และซิงค์ออกไซด์ เป็นต้น ปัจจัยที่ส่งผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่พื้นที่ผิว รูพรุน ลักษณะทางเรขาคณิตของพื้นผิว ความสามารถในการต้านทานการเสื่อมสภาพ ดังนั้นในโครงสร้างของตัวรองรับจะมีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก และพื้นผิวส่วนใหญ่จะอยู่ในรูพรุน พื้นผิวข้างนอกของตัวรองรับจะมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ตัวรองรับสามารถมีพื้นผิวในรูพรุนได้ตั้งแต่ 1-1000 ตารางเมตรต่อกรัม

2) ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นส่วนที่มีหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นโดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปกระจายอยู่บนตัวรองรับ ทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้นและเป็นตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา

2.4.1.2 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalytic process)

ลำดับการเกิดปฏิกิริยาในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

- 1) การแพร่กระจายของสารตั้งต้นเข้าไปภายในรูพรุนของตัวรองรับ
- 2) การแพร่กระจายของสารตั้งต้นไปยังบริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3) การดูดซับของสารตั้งต้นลงบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 4) การเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ขึ้น
- 5) การหลุดออกมาของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 6) การแพร่กระจายของผลิตภัณฑ์เข้าไปในระบบ
- 7) การแพร่กระจายของผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst preparation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาถือว่าเป็นศาสตร์ที่สำคัญในการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา ต้องมีความเสถียร และมีการเลือกเฉพาะทั้งยังไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในทางอุตสาหกรรม จะพิจารณาถึงองค์ประกอบทางเคมีเป็นหลัก และนอกจากนั้นจะพิจารณาสมบัติอื่นๆของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้แก่

1) พื้นที่ผิว (Surface area) การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความว่องไวสูงจะต้องมีพื้นที่ผิวมาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะเป็นพวกที่มีรูพรุน พื้นที่ภายในจะมีค่าอยู่ในช่วง 10 ลูกบาศก์เมตร/กรัม ถึง 100 ลูกบาศก์เมตร/กรัม อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่มีรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยาและการกระจายขนาดของรูพรุนอาจจะทำให้เกิดการต้านทานการแพร่กระจาย ซึ่งมีผลกระทบต่อง่ายของสารตั้งต้นที่จะไปยังตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Active site) และการหลุดออกมาของผลิตภัณฑ์มีผลต่ออัตราเร็ว สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเร็วจะต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่

2) ความเสถียร (Stability) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีความทนทานต่อความร้อน สารพิษ ทนต่อภาวะการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ได้ใหม่ได้ ตลอดจนทนต่อความแปรปรวนในภาวะของการทำปฏิกิริยา

3) สมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องทนต่อการขัดสี มีความแข็งแรง (Hardness) ทนต่อแรงกระแทกและแรงอัด

2.4.2.1 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีการทั่วไปของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางอุตสาหกรรม ทั้งหมดไม่ว่าจะเป็นโลหะที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับ ตัวอย่างเช่น อะลูมินา หรือ ซิลิกา หรือสารประกอบที่อาจซับซ้อนมากหรือน้อยที่อาจกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับหรือไม่ก็ตาม ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะมีอยู่ 2 แบบ คือ วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation method) และวิธีการตกตะกอน (Precipitation method)

1) การเคลือบฝัง

เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดและนิยมมากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งออกเป็น 2 วิธี

1.1) การเคลือบฝังแบบเปียก (Wet Impregnation)

วิธีนี้จะเติมตัวรองรับในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินไป ดังนั้นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับจะรู้จักเมื่อรู้ปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังการเตรียม ผลต่างของเกลือโลหะก่อนและหลังการเตรียมจะเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ

1.2) การเคลือบฝังแบบแห้ง (Dry Impregnation)

วิธีนี้จะใช้กันทั่วไปในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งการกระทำเช่นนี้จะเป็นการควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสาร หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้งและนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง

ปริมาณและการแจกแจงของเกลือโลหะบนผิวภายในของตัวรองรับ มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะของการดูดซับของเกลือเข้าไปในรู-พรุนของตัวรองรับ

หลังจากที่ตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุน การแจกแจงของเกลือโลหะในชั้นแรกจะยังไม่สม่ำเสมอ เมื่อทำให้แห้งจะพบโลหะอยู่บริเวณส่วนปลายทางเข้าของรูพรุน แต่เมื่อตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ แล้วปล่อยให้แห้งในภาชนะปิดที่มีความชื้นสัมพัทธ์อัมตัว หลังจาก 1 ชั่วโมง ผ่านไป การแจกแจงของเกลือโลหะจะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้การแจกแจงของเกลือโลหะยังมีขีดจำกัดเนื่องจากปริมาณของโลหะที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับ โดยที่ในการดูดซับเริ่มแรกปริมาณการดูดซับยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย แต่เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้วความเข้มข้นของสารละลายจะไม่มีผลต่อการดูดซับอีกต่อไป

เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้วขั้นต่อไปเป็นการกำจัดตัวทำละลาย ซึ่งต้องมีการอบให้แห้ง ในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะอาจทำให้การคาดคะเนความว่องไวของปฏิกิริยาผิดไปได้ เนื่องจากรู-พรุนของตัวรองรับมีขนาดต่างกัน เมื่อทำการระเหย สารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าจะระเหยออกไปก่อนด้วยเหตุนี้ความร้อนที่ให้อาจต้องเป็นไปอย่างช้าๆ เพื่อให้การระเหยเป็นไปอย่างทั่วถึง

2) วิธีการตกตะกอน

วิธีการตกตะกอน แบ่งออกเป็น 2 วิธีคือ

2.1) การตกตะกอนแบบธรรมดา (Simple precipitation) เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้โลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยการเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงไปในสารละลายพวกแอลคาไลไฮดรอกไซด์ (Alkaline hydroxide) หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide) หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium carbonate) ซึ่งจะเกิดการตกตะกอนออกมาในรูปโลหะไฮดรอกไซด์ (Metal hydroxide) หรือโลหะคาร์บอเนต (Metal carbonate) ที่สามารถเปลี่ยนให้ไปอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ได้เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง

2.2) การตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) มีวิธีการเตรียมเช่นเดียวกับวิธีการตกตะกอนธรรมดา แต่แทนที่จะใช้โลหะเกลือเพียงอย่างเดียว ต้องใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อนที่เรียกว่า สารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst precursor)

ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน คือ การควบคุมภาวะในการเตรียม เช่น ค่าความกรด-เบสของสารละลาย อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ซึ่งตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก

2.4.2.2 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1) การล้าง (Washing)

การล้างเป็นการกำจัดสิ่งเจือปนที่เหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้ไม่มีความจำเป็นต่อการเตรียมแบบเคลือบผง

2) การทำให้แห้ง (Drying)

สามารถทำได้ทั้งในตู้อบหรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่โดยมากนิยมทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 °C ประมาณ 24 ชม. เพื่อให้แน่ใจว่าน้ำออกจากโครงสร้างจนหมด

3) การจัดรูป (Forming)

การที่จะจัดรูปแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นลักษณะใดนั้น จะต้องพิจารณาถึงความสมดุลของปัจจัยหลายอย่างประกอบด้วย เช่น สมบัติการไหลของของผสม และความแข็งแรงเพียงพอโครงสร้างของรูเปิด และความว่องไวสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้าย รวมทั้งด้านราคา รูปทรงที่นิยมใช้อาจเป็นเม็ดเล็กๆ (Granule) ทรงกลม (Sphere) เม็ดแบน (Tablet) วงแหวน (Ring) หรือทรงกระบอก (Cylinder)

4) การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

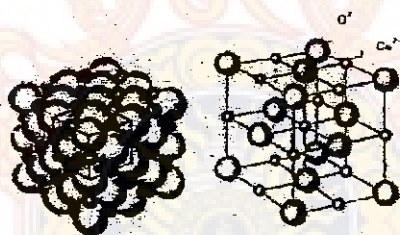
การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงมีเหตุผลเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการ เช่น ตัวประสาน (Binder) และสารหล่อลื่น รวมทั้งไอออนบวกและไอออนลบที่ไม่เสถียรและระเหยได้ง่ายที่เติมลงไป ในขั้นตอนที่ผ่านมาแต่ไม่เป็นที่ต้องการในตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายที่เตรียมได้ และอุณหภูมิที่ใช้ควรจะสูงมากเพื่อทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกด้วยความร้อนมากเกินไป (Excessive sintering) ถ้าเกิดสภาพนี้แล้วจะลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากปริมาณพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งเกิดปฏิกิริยาลดลง และยังเป็นสาเหตุของการกำจัดการแพร่กระจาย (Diffusional limitation) อันเนื่องมาจากรูพรุนที่มีขนาดเล็กลง

2.5 แคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide) [33, 35, 36]

แคลเซียมออกไซด์เป็นออกไซด์ของโลหะแคลเซียมที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางในโรงงานอุตสาหกรรม เช่น โรงงานผลิตอาหาร โรงงานผลิตวัสดุก่อสร้าง และยังสามารถนำมาใช้ในงานด้านปิโตรเคมีเช่น การทำปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน การทำปฏิกิริยาการเติม และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตารางที่ 2.5 แสดงสมบัติของแคลเซียมออกไซด์

ตารางที่ 2.5 สมบัติของแคลเซียมออกไซด์ [33]

สมบัติ	รายละเอียด
สูตรทางเคมี	CaO
น้ำหนักโมเลกุล	56.08
ลักษณะผลึก	ของแข็งสีขาวหรือสีเทาอ่อน บางครั้งอาจมีสีเหลืองอ่อน หรือน้ำตาลอ่อนเมื่อปนอยู่กับเหล็ก
จุดหลอมเหลว	2570 °ซ
จุดเดือด	2570 °ซ
ความหนาแน่น	3400 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร
สมบัติทั่วไป	ไม่มีกลิ่น ดูดความชื้นมาก สลายตัวเมื่อถูกความชื้นในอากาศ ละลายในกรดทำปฏิกิริยากับน้ำได้แคลเซียมออกไซด์
โครงสร้างผลึก	Rock-salt structure



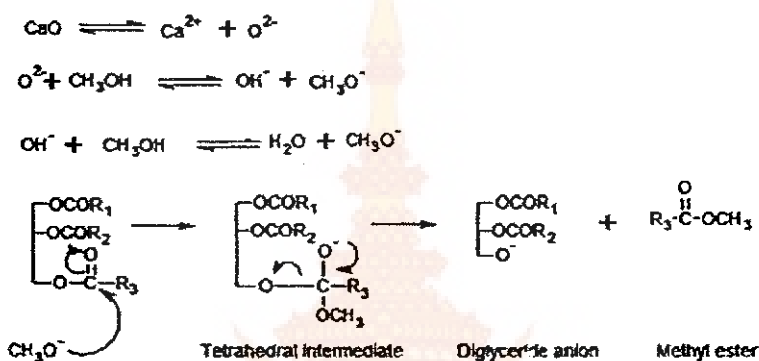
ภาพที่ 2.12 โครงสร้างผลึกของแคลเซียมออกไซด์แบบ rock-salt structure [33]

2.5.1 สมบัติและการเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์

แคลเซียมออกไซด์จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะของแข็งเป็นผลึกไอออนิกชนิดหนึ่ง แหล่งแคลเซียมออกไซด์ที่สำคัญที่สุดคือหินปูนซึ่งหาง่ายและราคาถูก อย่างไรก็ตามแคลเซียมออกไซด์สามารถเตรียมได้จากวัสดุเหลือใช้ที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบด้วย เช่น เปลือกไข่ และเปลือกสัตว์เหลือทิ้งชนิดต่างๆ เป็นต้น เนื่องจาก เมื่อนำเปลือกวัสดุเหลือทิ้งเหล่านี้มาทำการเผาที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal decomposition) ของแคลเซียมคาร์บอเนต เพื่อปลดปล่อยโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อใช้วัสดุเหลือทิ้งต่างชนิดกันจะใช้อุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกันเพื่อให้ได้แคลเซียม

ออกไซด์ ในขณะที่แคลเซียมออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะไม่เสถียร สามารถรวมตัวกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ เกิดเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมไฮดรอกไซด์

สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแทนส์เอสเทอริฟิเคชันขึ้นอยู่กับปริมาณบริเวณที่ว่างไวในการเกิดปฏิกิริยา ค่าความเป็นเบสของแคลเซียมออกไซด์จะอยู่ในช่วง $9.8 < \text{pH} < 12.2$ และขึ้นอยู่กับจำนวนออกซิเจนอะตอมที่อยู่บนพื้นผิวและทำหน้าที่เป็นเบสแก่และทำหน้าที่ดึงโปรตอนจากโมเลกุลของแอลกอฮอล์เกิดแอลกอฮอล์และเริ่มการเกิดปฏิกิริยา ตามภาพที่ 2.13



ภาพที่ 2.13 กลไกการทำปฏิกิริยาแทนส์เอสเทอริฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ [36]

ขั้นที่ 1 แคลเซียมออกไซด์เกิดการแตกตัวได้แคลเซียมไอออน และออกไซด์ไอออน ออกไซด์ไอออนจะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ดึงโปรตอนจากเมทานอลทำให้เกิดเมทอกไซด์แอนไอออน และไฮดรอกไซด์ไอออน

ขั้นที่ 2 ไฮดรอกไซด์ไอออน และเมทานอลทำปฏิกิริยาเกิด เมทอกไซด์แอนไอออน

ขั้นที่ 3 เมทอกไซด์แอนไอออนทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ ทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิลของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ เกิด เทตระฮีดรอนเทอร์มีเดีย หลังจากนั้นจะเกิดการจัดเรียงโมเลกุลเป็นเมทิลเอสเทอร์ และ ไดกลีเซอไรด์

ขั้นที่ 4 เมทอกไซด์แอนไอออนทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ ทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิลของโมเลกุลไดกลีเซอไรด์อีก เกิด เทตระฮีดรอนเทอร์มีเดีย หลังจากนั้นจะเกิดการจัดเรียงโมเลกุลเป็นเมทิลเอสเทอร์ และ มอนอกลิเซอไรด์

ขั้นที่ 5 เมทอกไซด์แอนไอออนทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ ทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิลของโมเลกุลมอนอกลิเซอไรด์อีก เกิด เทตระฮีดรอนเทอร์มีเดีย หลังจากนั้นจะเกิดการจัดเรียงโมเลกุลเป็นเมทิลเอสเทอร์ และ กลีเซอรอล

เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดจะเกิด เมทิลเอสเทอร์ 3 โมเลกุล และกลีเซอรอล 1 โมเลกุล

แคลเซียมออกไซด์มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าแคลเซียมออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ิฟิเคชันที่สูง มีร้อยละการเปลี่ยนอยู่ในช่วง ร้อยละ 85-99 และสามารถนำกลับมาใช้ได้ซ้ำหลายครั้ง อย่างไรก็ตามการเสถียรภาพของแคลเซียมออกไซด์เกิดจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำบริเวณตำแหน่งที่เป็นเบสซึ่งปัจจัยนี้ส่งผลให้แคลเซียมออกไซด์สูญเสียสภาพการทำงานจากภาวะดังกล่าวได้ระหว่างที่ทำการทดลองหากไม่มีการป้องกันอย่างเหมาะสม

2.5.2 เปลือกหอยแครงแปรรูป

เปลือกหอยเป็นสัตว์ไม่มีกระดูกสันหลัง สร้างเปลือกแข็งขึ้นมาห่อหุ้มตัว เพื่อป้องกันร่างกาย เปลือกหอยแครงประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตประมาณร้อยละ 95-99 โดยน้ำหนัก ส่วนที่เหลือเป็นสารอื่นเช่นแคลเซียมฟอสเฟต แมกนีเซียมคาร์บอเนต แมกนีเซียมฟอสเฟต แมกนีเซียมซิลิเกต เป็นต้น ในส่วนของเปลือกหอยแครงแบ่งออกเป็น 3 ชั้น คือชั้นนอกสุดเรียกว่าชั้นผิวนอกสารส่วนใหญ่เป็นโปรตีนประเภทคอนไคโอลินเป็นชั้นที่บางและหลุดง่าย ชั้นกลางเรียกชั้นผนังแคลเซียมประกอบด้วยผลึกรูปต่างๆของสารประกอบแคลเซียมซึ่งส่วนใหญ่อยู่ในรูปแคลไซด์เป็นชั้นที่หนาและแข็งแรงที่สุด ชั้นในสุดเรียกว่าชั้นมุก ผลึกรูปต่างๆของสารประกอบแคลเซียมซึ่งส่วนใหญ่อยู่ในรูปอะราโกไนต์เป็นชั้นที่เรียบมีความหนาบางแตกต่างกันไปตามชนิดของหอยทำให้เปลือกมีสีขาวขุ่นและเป็นมันวาวแตกต่างกัน

แคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกหอยสามารถถูกเผาและแปรรูปกลายเป็นแคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง 500- 1000 °C สามารถยืนยันการเปลี่ยนแปลงได้โดยการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่สามารถแยกแยะประเภท และชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใด หรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นเป็นแร่ชนิดใดโดยทำการวัดความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆเปรียบเทียบกับข้อมูล การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมคาร์บอเนตจะพบสัญญาณที่ $2\theta = 23.30^\circ, 29.60^\circ, 36.20^\circ, 39.70^\circ, 43.40^\circ, 47.80^\circ, 48.80^\circ, 56.90^\circ$ และ 65.00° ในขณะที่สัญญาณของแคลเซียมออกไซด์คือ $2\theta = 32.27^\circ, 37.40^\circ, 54.09^\circ$ และ 64.20°

2.6 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography; GC) [37]

2.6.1 ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีทำหน้าที่ในการแยกองค์ประกอบของสารที่สามารถระเหยกลายเป็นไอ (Volatile organic compounds) ได้เมื่อถูกความร้อน องค์ประกอบที่สำคัญของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วน คือ

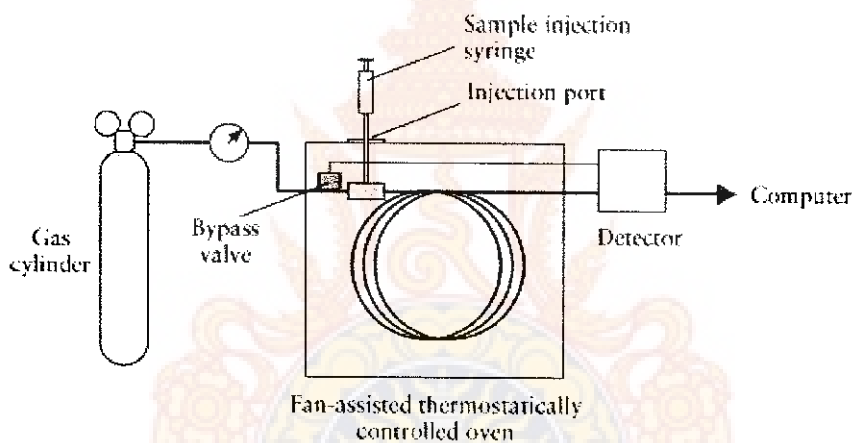
2.6.1.1 ส่วนฉีดสาร (Injector) คือ ส่วนที่สารตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่องและระเหยเป็นไอก่อนที่จะเข้าสู่คอลัมน์ (Column) อุณหภูมิที่เหมาะสมของส่วนฉีดสารควรเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้สาร

ตัวอย่างสามารถระเหยได้แต่ 'ต้องไม่ทำให้สารสลายตัว ตัวอย่างของส่วนฉีดสาร ได้แก่ Split, Splitless หรือ On column

2.6.1.2 ส่วนให้ความร้อน (Oven) คือ ส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุคอลัมน์และเป็นส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ให้เปลี่ยนไปตามความเหมาะสมกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งการควบคุมอุณหภูมิของส่วนให้ความร้อนนั้นมี 2 แบบ คือ

- 1) Isocratic Temperature
- 2) Gradient Temperature ข้อดีของการทำ Gradient temperature คือสามารถใช้กับสารตัวอย่างที่มีจุดเดือดกว้าง (Wide boiling range) และยังสามารถช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์

2.6.1.3 ส่วนตรวจวัด (Detector) คือส่วนที่จะใช้สำหรับตรวจวัดองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสารตัวอย่างมีปริมาณอยู่เท่าใด



ภาพที่ 2.14 ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

2.6.2 กลไกการแยกของสาร

เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีเป็นวิธีการแยกสารโดยการกระจายตัวของสารที่แตกต่างกันระหว่าง 2 เฟส คือเฟสที่เคลื่อนที่ (mobile phase) และเฟสที่อยู่กับที่ (stationary phase) ความแตกต่างของระยะเวลาที่สารองค์ประกอบถูกหน่วงอยู่ในคอลัมน์ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของความสามารถในการละลายของสารประกอบ ดังนั้นอันตรกิริยาระหว่างเฟสที่เคลื่อนที่กับสารประกอบแต่ละตัวแตกต่างกันสารจึงถูกชะออกจากคอลัมน์ได้ต่างกัน เฟสที่อยู่กับที่แบ่งได้เป็น 2 ชนิด

2.6.2.1 แบบเฟสที่อยู่กับที่ เป็นของแข็ง เป็นเทคนิคการแยกด้วยคอลัมน์โดยการเกิดการดูดซับ (Adsorption) ของสารกับเฟสที่อยู่กับที่เรียกเทคนิคนี้ว่าแก๊สโซลิดโครมาโทกราฟี (Gas Solid

Chromatography) หรือ GSC ส่วนใหญ่ใช้ในการแยกสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำโดยเฉพาะในการทดสอบแก๊ส เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์และเมทานอล

2.6.2.2 แบบเฟสที่อยู่กับที่เป็นของเหลวถูกตรึงหรือเคลือบอยู่บนผิวของอนุภาคของแข็งที่เป็นตัวรองรับ เป็นการแยกด้วยคอลัมน์เช่นกัน กลไกการแยกคือ การพาร์ติชัน (Partition) ของสารองค์ประกอบ ระหว่างเฟสที่เคลื่อนที่กับเฟสที่อยู่กับที่ เทคนิคดังกล่าวคือแก๊สลิควิดโครมาโตกราฟี (Gas Liquid Chromatography) หรือ GLC เป็นเทคนิคที่นิยมใช้มากถึง 90 % ในปัจจุบัน ในการวิเคราะห์ สารผสมตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าที่ส่วนฉีดสารตัวอย่าง (sample injection port) สารผสมจะถูกให้ความร้อนจนกลายเป็นไอแล้วถูกพาเข้าไปในคอลัมน์ด้วยเฟสที่เคลื่อนที่ องค์ประกอบของสารผสมจะแยกออกจากกันเมื่อเคลื่อนผ่านคอลัมน์และถูกตรวจวัดโดยตัวตรวจวัด สัญญาณการตรวจวัดที่ได้จากตัวตรวจวัดจะถูกบันทึกและแสดงออกมาในรูปของโครมาโทกราฟ (chromatogram)



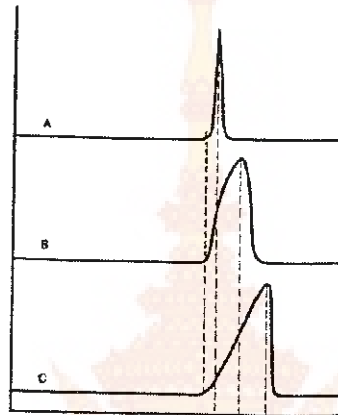
ภาพที่ 2.15 โครมาโทแกรมของการแยกองค์ประกอบของเอทิลเอสเทอร์ที่เตรียมจากน้ำมันสบู่ดำ

2.6.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี

2.6.3.1 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

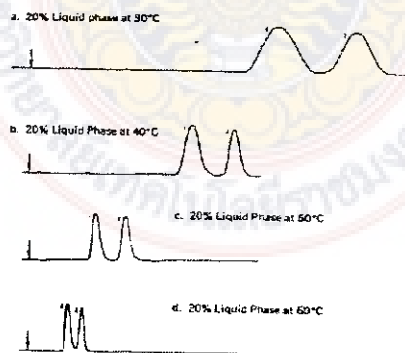
เวลาที่สารถูกชะออกจากคอลัมน์ (Retention time, R_t) คือ เวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ในการเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์นับจากเวลาเริ่มต้นของการวิเคราะห์ถึงตำแหน่งเวลาที่ตัวตรวจวัดอ่านค่าสัญญาณสูงสุด (peak) จากการตรวจวัดของสารนั้น ๆ เวลาที่สารถูกชะออกจากคอลัมน์เป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดในสภาวะการวิเคราะห์เดียวกันทั้งชนิดของคอลัมน์และอุณหภูมิที่ใช้ เวลาที่สารถูกชะออกจากคอลัมน์ของสารชนิดเดียวกันที่วิเคราะห์ได้ควรจะต้องคงที่หรือมีค่าใกล้เคียงกันมากที่สุด ดังนั้น การตรวจพิสูจน์ชนิดของสารองค์ประกอบใด ๆ ในของผสมตัวอย่างสามารถทำได้โดยการเปรียบเทียบเวลาที่สารถูกชะออกจาก

คอลัมน์ ระหว่างสารองค์ประกอบในของผสมตัวอย่าง (unknown) กับสารองค์ประกอบมาตรฐาน ขนาดของสารตัวอย่าง มีความสำคัญอย่างมากในการวิเคราะห์ ซึ่งถ้าฉีดสารตัวอย่างเข้าไปมากเกินไปจะทำให้เกิด column overloaded ซึ่งพิกที่ตรวจวัดได้จะเปลี่ยนไป ทำให้ค่า R_t เปลี่ยนไป ดังแสดงในรูปที่ 2.16 ซึ่งต้องลดขนาดของสารตัวอย่างลงให้เหมาะสมกับการวิเคราะห์ นอกจากนี้คุณสมบัติของคอลัมน์มีส่วนสำคัญต่อการแยกสารตัวอย่าง ดังภาพที่ 2.17



ภาพที่ 2.16 ผลกระทบของการฉีดปริมาณสารตัวอย่างกับ Retention Time

- A. เมื่อคอลัมน์ไม่ overloaded
- B. เมื่อคอลัมน์มี overloaded เล็กน้อย
- C. เมื่อคอลัมน์มี overloaded มาก



ภาพที่ 2.17 ผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อการแยกของสาร

โดยเมื่ออุณหภูมิของคอลัมน์เพิ่มขึ้นจะทำให้องค์ประกอบของสารมีการเคลื่อนที่เร็วขึ้นช่วยให้ระยะเวลาการวิเคราะห์เร็วขึ้น ในทางตรงกันข้ามเมื่ออุณหภูมิของคอลัมน์ลดลงจะช่วยให้เกิดการแยกขององค์ประกอบต่าง ๆ ดีขึ้น ดังนั้นเพื่อให้เกิดการแยกที่ดี และมีค่าเวลาที่สารถูกชะออกจากคอลัมน์ไม่นานเกินไปควรเลือกต้องเลือกอุณหภูมิที่เหมาะสม โดยทั่วไปแล้วจะเลือกใช้อุณหภูมิเฉลี่ยของจุดเดือดของสารตัวอย่างนั้น ๆ แต่ก็ควรระวังไม่ให้สูงเกินกว่าอุณหภูมิสูงสุดที่กำหนดไว้ของคอลัมน์ที่ใช้งาน

2.6.3.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

การวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี ได้รับความนิยมสูงมากโดยเทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการหาปริมาณของสารมี 3 เทคนิคคือ วิธี Normalization วิธีมาตรฐานภายนอก (External Standardization) และวิธีมาตรฐานภายใน (Internal Standardization)

การวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยวิธีมาตรฐานภายใน เป็นวิธีที่ใช้หาปริมาณของสารได้ถูกต้องที่สุด แต่ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเลือกใช้สารมาตรฐานภายใน โดยสารที่จะใช้เป็นสารมาตรฐานภายในต้องมีคุณสมบัติดังนี้

- 1) สารนั้นต้องมีคุณสมบัติคล้ายสารที่จะวิเคราะห์
- 2) สารนั้นต้องถูกชะออกจากคอลัมน์หมด
- 3) สารนั้นต้องให้พีกที่แยกอยู่ต่างหาก โดยพีกจะไม่ซ้ำหรือเหลื่อมทับพีกอื่นและอยู่ใกล้พีกที่ต้องการหา

4) สารนั้นต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารอื่นที่เกี่ยวข้อง

การหาปริมาณทำได้โดยการหาอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีก (ratio peak area) จากสมการ

$$\text{อัตราส่วนพื้นที่พีก} = \frac{\text{พื้นที่พีกของสารมาตรฐาน}}{\text{พื้นที่พีกของสารมาตรฐานภายใน}}$$

2.6.4 ข้อดีของเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

แก๊สโครมาโทกราฟีมีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์สูงความหลากหลายในการเลือกใช้เฟสอยู่กับที่ทำให้มีคุณสมบัติการหน่วงเหนี่ยวสารที่แตกต่างกันส่งผลให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้เป็นจำนวนมาก เครื่องตรวจวัดที่ใช้ในแก๊สโครมาโทกราฟีมีความไวสูง สามารถตรวจวัดสารประกอบได้อย่างถูกต้อง แม่นยำ เนื่องจากเฟสเคลื่อนที่เป็น แก๊ส จึงสามารถต่อ เข้ากับ แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass spectrometer) ทำให้แก๊สโครมาโทกราฟีกลายเป็นเครื่องมือในการวิเคราะห์ที่แม่นยำมากขึ้น

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Saifuddin , N. และ Chan, K.H. (2004) [38] ศึกษาการเตรียมเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันทอดอาหาร โดยในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการทดลองได้ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาจากผลการทดลองพบว่าภาวะที่เหมาะสมคือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของน้ำมัน และใช้แอนไฮดริสเอทานอล ในอัตราส่วนที่เกินจากปริมาณที่ควรจะใช้ร้อยละ 100 ในการทดลองต้องมีการกวนส่วนผสมที่รุนแรงเพื่อให้เอทานอลผสมกับน้ำมันอย่างทั่วถึง จากผลการทดลองได้ ร้อยละการเปลี่ยน เท่ากับ 87

ZHU, H. และคณะ (2006) [39] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ หลังจากทำการอบที่อุณหภูมิ 110°C คัดขนาดที่ 60 เมช และทำการเผาที่อุณหภูมิสูงจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง

Encinar, J.M. และคณะ (2007) [40] ศึกษาปฏิกิริยาเอทานอลิซิสของน้ำมันทอดอาหารที่ใช้แล้ว โดยมี การเตรียมเอทิลเอสเทอร์โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ และ โพแทสเซียมเมทอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ทำการศึกษาคือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันที่ 6:1-12:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 0.1-1.5โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ $35-78^{\circ}\text{C}$ ใช้เทคนิคของแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์หาปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นที่เวลาต่างๆ จากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือ ที่อัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันที่ 12:1 ตัวเร่งปฏิกิริยา โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 78°C และเมื่อทำปฏิกิริยาเป็น 2 ขั้นตอนจะทำให้ผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นร้อยละ 30

Oilveira, L.S. และคณะ (2007) [41] ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำน้ำมันจากเมล็ดกาแฟ มาผลิตเป็นไบโอดีเซล โดยใช้แอลกอฮอล์ 2 ชนิดคือ เมทานอล และเอทานอล และใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์หาปริมาณของเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์ จะใช้เทคนิคของแก๊สโครมาโทกราฟี จากผลการทดลองพบว่าน้ำมันจากเมล็ดกาแฟมีความเป็นไปได้ในการนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซล โดยได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับร้อยละ 70.1 ที่ อุณหภูมิ 25°C เวลา 1 ชั่วโมง และปริมาณเอทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับร้อยละ 64.2 ที่อุณหภูมิ 25°C เวลา 1 ชั่วโมง

Nakatani, N และคณะ (2009) [15] ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาจากเปลือกหอยนางรม ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานำเปลือกหอยนางรมมาล้างด้วยน้ำประปา และทำให้แห้ง จากนั้นทุบหยาบและบดเป็นผงให้ผ่านตะแกรงขนาด 0.8 mm และอบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C

ชเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิสูง (500-1000 °ซ)เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 900 °ซน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่

Hu, S. และคณะ (2010) [14] ศึกษาการใช้ประโยชน์จากเปลือกหอยแมลงภู่ น้ำจืดที่เป็นสัตว์เศรษฐกิจ โดยการเผาเปลือกหอยแมลงภู่เพื่อให้ได้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 12:1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เวลา 1.5 ชั่วโมง ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์มากที่สุดร้อยละ 90% และตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้มากถึง 7 ครั้ง

Boey, P.-L. และคณะ (2011) [42] การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากกระดูกปู โดยนำกระดูกปูมาล้างน้ำอุ่นซ้ำหลายครั้ง อบแห้งค้างคืนที่อุณหภูมิ 105 °ซ หลังจากนั้นนำมาบดและคัดขนาดน้อยกว่า 1 มม. และเผาที่อุณหภูมิสูง 900 °ซเป็นเวลา 2 ชั่วโมงและเมื่อนำไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันกับน้ำมันประกอบอาหารเหลือทิ้ง ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 13:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้ร้อยละของการเปลี่ยนเท่ากับร้อยละ 98

Kaur, M. และ Ali, A. (2011) [43] ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์โดยการเคลือบฝังลิเทียมในแคลเซียมออกไซด์ที่มีปริมาณลิเทียมร้อยละ 1.75 โดยน้ำหนัก และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันสุปุดา และน้ำมันคารันจา (Karanja oil) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ภายในเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65 °ซ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 12:1 และใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

Jairam, S. และคณะ (2012) [44] ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ผังตัวในเปลือกหอยนางรมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันซึ่งตัวแปรต่างๆที่ทำการศึกษามีดังนี้ คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันคือ 10:1 ใช้อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 4 ชั่วโมง ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์มากที่สุดร้อยละ 85% นอกจากนี้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ผังตัวในเปลือกหอยนางรมที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือการศึกษาในระดับปานกลางและในอนาคตที่มุ่งเน้นการฟื้นฟูและเสริมสร้างสามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีการใช้มากขึ้น

Viriya-empikul, N. และคณะ (2012) [45] ทำการศึกษาการเผาวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมหลายชนิด คือ เปลือกไข่ เปลือกหอย และศึกษาอุณหภูมิในการเผาที่ 700-1000 °ซ เวลา 0.5-8 ชั่วโมง จากการศึกษาพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 850 °ซ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่ และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 700 °ซ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นแคลเซียมออกไซด์

Birla, A และคณะ (2012) [17] ทำการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันทอดอาหารใช้แล้วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากเปลือกหอยหาก ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากการล้างเปลือกหอยให้สะอาดด้วยน้ำประปาให้สะอาด จากนั้น ล้างด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 6 N เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่เป็นสารอินทรีย์ ล้างด้วยน้ำกลั่น อบแห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเผาที่อุณหภูมิสูง 900 °C เป็นเวลา 3.5 ชั่วโมง



บทที่ 3

เนื้อหาการวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง (Analytical balance) ยี่ห้อ Denver Instrument รุ่น SI-234M

3.1.2 เตาให้ความร้อนพร้อมกวน (Hot plate with stirrer) ยี่ห้อ Fisher Scientific รุ่น 11-302-50SHP

3.1.3 เตาอบ (Oven) ยี่ห้อ Gallenkamp รุ่น Oven 300 Plus Series

3.1.4 เตาเผา (Furnance) ยี่ห้อ Ney VULCAN 3-550

3.1.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph) ยี่ห้อ Agilent รุ่น 6980 N Network

3.1.6 ตะแกรงร่อนคัดขนาด (Sieve) ยี่ห้อ Retsch

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.2.1 เอทานอล (Ethanol; C_2H_5OH) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ ของบริษัท Mallinckrodt Chemicals

3.2.2 เฟอริกซัลเฟต [Ferric sulphate; $Fe_2(SO_4)_3$] เกรดสำหรับห้องปฏิบัติการ ของบริษัท Ajax Finechem

3.2.3 ฟีนอลฟทาเลอิน (Phenolphthalein) เกรดสำหรับห้องปฏิบัติการ ของบริษัท Ajax Finechem

3.2.4 โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (Potassium hydrogen phthalate; KHP) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ ของบริษัท Ajax Finechem

3.2.5 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ ของบริษัท Ajax Finechem

3.2.6 ลิเทียมไนเตรท (Lithium nitrate; $LiNO_3$) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ยี่ห้อ Fluka

3.2.7 น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

3.2.8 เมทานอลปราศจากน้ำ (Dried methanol) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ ยี่ห้อ Merck

3.2.9 เมทิลเฮปตะเดคะโนเอต (Methylheptadecanoate; C-17) ความบริสุทธิ์ $\geq$ ร้อยละ 99 ยี่ห้อ Fluka สำหรับใช้เป็นสารมาตรฐานภายใน สำหรับการวิเคราะห์ตามมาตรฐาน EN 14103

3.2.10 นอร์มัล-เฮพเทน (n-Heptane) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ ยี่ห้อ Merck สำหรับใช้เป็นตัวทำละลายในการวิเคราะห์ตามมาตรฐาน EN 14103

3.2.11 แก๊สฮีเลียม (Helium gas; He) ที่มีความบริสุทธิ์สูง (Ultra high purity; UHP)

3.2.12 แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas; N_2) ที่มีความบริสุทธิ์สูง (Ultra high purity; UHP)

3.2.13 แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen gas; H_2) ที่มีความบริสุทธิ์สูง (Ultra high purity; UHP)

3.2.14 อากาศบริสุทธิ์ (Air zero) ที่มีความบริสุทธิ์สูง (Ultra high purity; UHP)

3.3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.3.1 การเตรียมน้ำมันเมล็ดยางพารา

ในงานวิจัยได้ซื้อเมล็ดยางพาราจากกลุ่มเกษตรกรในภาคตะวันออกเฉียงเหนือ ลักษณะของเมล็ดยางพาราเป็นทรงกลม เปลือกนอกแข็งสีน้ำตาลเข้มมีลายสีดำ ลักษณะคล้ายเมล็ดเกล็ด ดังแสดงในภาพที่ 3.1



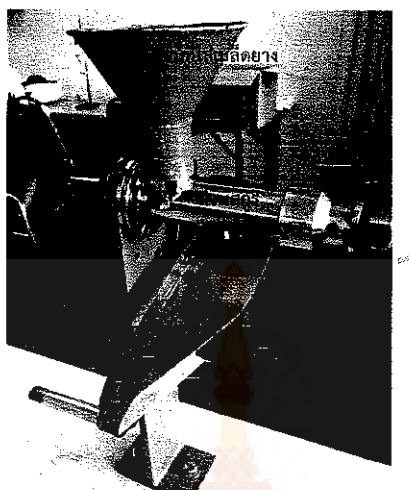
ภาพที่ 3.1 ลักษณะเมล็ดยางพาราที่ใช้ในการวิจัย

3.3.1.1 การหีบน้ำมันเมล็ดยางพารา

ในขั้นตอนการหีบน้ำมันออกจากเมล็ดยางพาราในงานวิจัยครั้งนี้จะเริ่มจากการกะเทาะเปลือกนอกของเมล็ดออก ส่วนของเนื้อในจะมีสีขาวเป็นเนื้อนิ่มและมีน้ำมันอยู่ ดังแสดงในภาพที่ 3.2 นำส่วนเนื้อในมาอบให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทั้งนี้เพื่อให้สามารถหีบน้ำมันออกมาได้ง่าย ลักษณะของเครื่องหีบที่ใช้ในงานวิจัยดังแสดงในภาพที่ 3.3 โดยใช้หลักการบีบอัดน้ำมันผ่านสกรู ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์เครื่องหีบจากสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ แต่เนื่องจากช่องในการใส่เนื้อในเมล็ดยางพารามีขนาดเล็ก เมื่อผ่านการอบเรียบร้อยแล้วจึงต้องนำเนื้อมาทำการหั่นซอยให้ขนาดเล็กลงทำให้สามารถหีบน้ำมันออกมาง่ายขึ้น



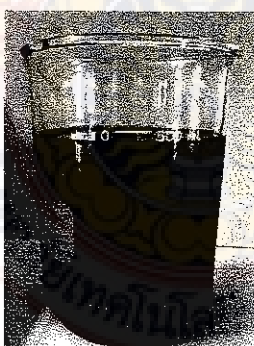
ภาพที่ 3.2 ส่วนเนื้อในเมล็ดยางพาราที่ใช้ในงานวิจัย



ภาพที่ 3.3 เครื่องหีบน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ใช้ในงานวิจัย

น้ำมันเมล็ดยางพาราที่ได้หลังจากการหีบเป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้มมีลักษณะขุ่น ตาม

ภาพที่ 3.4 เมื่อเก็บไว้ในขวด ปิดฝาให้สนิท ผ่านไปประมาณ 5 วันจะสังเกตเห็นตะกอนสีน้ำตาลอ่อนตกอยู่ด้านล่าง ก่อนนำมาใช้ในการทดลองจึงต้องทำการกรองแยกตะกอนออก น้ำมันเมล็ดยางพาราหลังจากการกรองจะใส



ภาพที่ 3.4 น้ำมันเมล็ดยางพาราหลังจากการหีบ

3.3.2 การเตรียมน้ำมันสุปุดำ

ในงานวิจัยเรื่องนี้ได้ทำการซื้อน้ำมันสุปุดำดิบมาจาก บริษัทน้ำมันสุปุดำไทย จังหวัดปทุมธานี น้ำมันสุปุดำดิบมีลักษณะใส สีเหลืองเข้ม มีความขุ่นเล็กน้อย ดังแสดงในภาพที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 น้ำมันสุปดำที่ใช้ในงานวิจัย

3.3.3 การทดสอบสมบัติของน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสุปดำ

ก่อนทำการทดลองได้แบ่งตัวอย่างของน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสุปดำไปวิเคราะห์สมบัติที่สำคัญตามมาตรฐานการทดสอบรวม 5 รายการดังนี้คือ

3.3.3.1 ความหนืดจลน์ (Kinematic viscosity) ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D 445

3.3.3.2 ปริมาณน้ำ (Water content) ตามวิธีการมาตรฐาน AOAC (1990), 984.20

3.3.3.3 ความหนาแน่น (Density) ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D 4052

3.3.3.4 ปริมาณกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid content) ตามวิธีการมาตรฐาน AOAC (2000), 940.28

3.3.3.5 องค์ประกอบของกรดไขมัน ตามวิธีการมาตรฐาน AOAC (2005), 963.22, 969.33

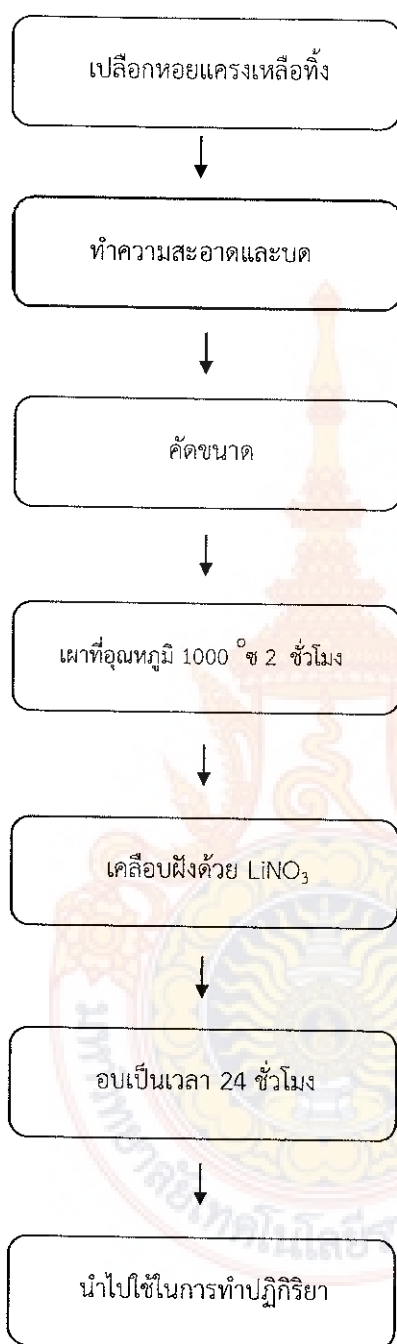
รายการที่ 3.3.3.5 ส่งวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการของสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย

รายการที่ 3.3.3.1-3.3.3.3 ส่งวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการ ส่วนควบคุมคุณภาพ บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน)

รายการที่ 3.3.3.4 ทำการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ วิธีการทดลองแสดงในภาคผนวก ก

3.3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

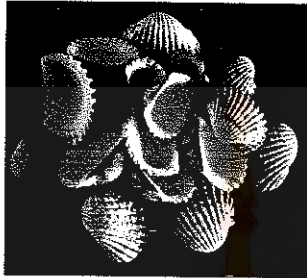
ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีแผนผังคร่าวๆของการทดลองดังแสดงในภาพที่ 3.6 ซึ่งจะแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ขั้นตอนคือ การเตรียมแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยแครงและการเคลือบฝังแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยด้วยสารละลายลิเทียมไนเตรท



ภาพที่ 3.6 แผนผังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.4.1 การเตรียมแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยแครง

1) นำเปลือกหอยแครงที่เหลือจากการบริโภค ภาพที่ 3.7 มาล้างเปลือกทั้งด้านนอกและด้านในให้สะอาด นำไปตากแดดให้แห้ง



ภาพที่ 3.7 ลักษณะของเปลือกหอยแครงที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

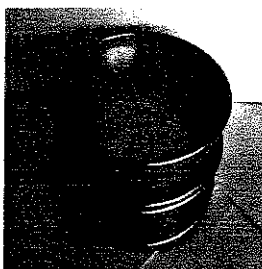
2) นำมาทุบหยาบและบดให้ละเอียด ภาพที่ 3.8 หลังจากนั้นร่อนคัดขนาดด้วยตะแกรงร่อนคัดขนาดให้มีขนาด 45 – 63 ไมครอน ดังแสดงในภาพที่ 3.9



ภาพที่ 3.8 ลักษณะเปลือกหอยแครงที่ผ่านการบดละเอียด

3) นำผงเปลือกหอยแครงใส่กรูชีเบล และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 °ซ เป็นเวลา 2

4) ตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction)



ภาพที่ 3.9 การร่อนคัดขนาดด้วยตะแกรง

3.3.4.2 การเคลือบฝังแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยด้วยสารละลายลิเทียมไนเตรท (Li/CaO) [43]

1) เตรียมสารละลายลิเทียมไนเตรทที่มีความเข้มข้นของลิเทียมร้อยละ 1.75 โดยน้ำหนัก โดยการชั่งของแข็งลิเทียมไนเตรท 1.75 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 98.25 กรัม จนได้สารละลายใส (วิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ข)

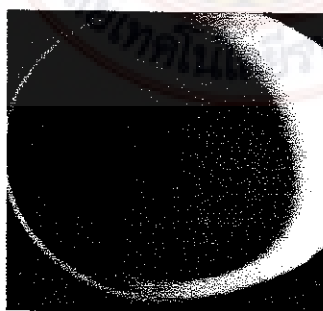
2) ชั่งแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยแห้งที่ผ่านการเผาในขั้นตอนแรกปริมาณ 10 กรัม ปิเปตสารละลายลิเทียมไนเตรทที่เตรียมไว้ในข้อ 1) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร และน้ำปราศจากไอออน 40 มิลลิลิตร

3) กวนผสมต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กที่ความเร็วรอบคงที่ เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง ภาพที่ 3.10 แสดงการกวน

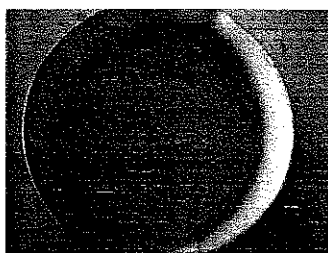
4) หลังจากครบกำหนดเวลา นำไปอบที่อุณหภูมิ $120 (\pm 7) ^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีลักษณะดังแสดงใน ภาพที่ 3.11

5) นำมาบด เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Li/CaO ซึ่งจะมีลักษณะดังแสดงในภาพที่ 3.12

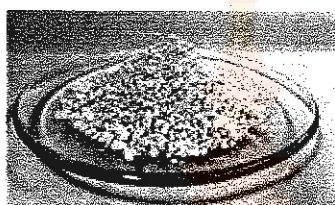
6) ตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction) เปรียบเทียบผลการทดลองระหว่างก่อนและหลังทำการเคลือบฝัง



ภาพที่ 3.10 ลักษณะสารผสมในขณะที่กวนผสมที่อุณหภูมิห้อง



ภาพที่ 3.11 ลักษณะเคลือบผิวออกไซด์จากเปลือกหอยที่ผ่านการเคลือบฝัง
ด้วยสารละลายลิเทียมไนเตรทและผ่านการอบ



ภาพที่ 3.12 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา Li/CaO

3.3.5 การลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสบู่ดำ

การทดลองในขั้นนี้ไม่ได้มีการเสนอไว้ในโครงการวิจัย แต่เมื่อได้ค่าผลการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระของน้ำมันทั้งสองชนิดพบว่ามีความสูงมาก ทางคณะผู้วิจัยจึงต้องทำการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสบู่ดำก่อน โดยเลือกใช้การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่มีเฟอริกซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อกรดไขมันอิสระที่ 17:1 อุณหภูมิ 75 °C เวลา 3 ชั่วโมง ปริมาณเฟอริกซัลเฟตร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมัน ความเร็วรอบในการกวนคงที่ 600 รอบต่อนาที ปริมาณของสารตั้งต้นทั้งหมดที่ใช้ ดังแสดงในตารางที่ 3.1 (ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก ค)

ตารางที่ 3.1 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

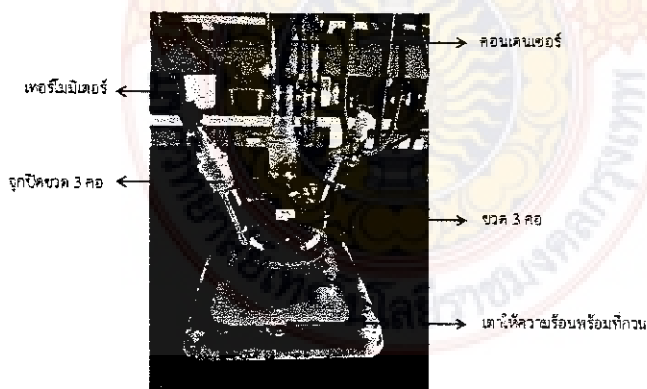
ชนิดของน้ำมัน	ปริมาณสารที่ใช้
น้ำมันเมล็ดยางพารา	ปริมาณน้ำมันเมล็ดยางพารา 200 กรัม ปริมาณเอทานอล 169.7 มิลลิลิตร ปริมาณเฟอริกซัลเฟต 6.19 กรัม
น้ำมันสบู่ดำ	ปริมาณน้ำมันสบู่ดำ 200 กรัม ปริมาณเอทานอล 115.1 มิลลิลิตร ปริมาณเฟอริกซัลเฟต 6.19 กรัม

โดยมีขั้นตอนในการทำปฏิกิริยาดังนี้

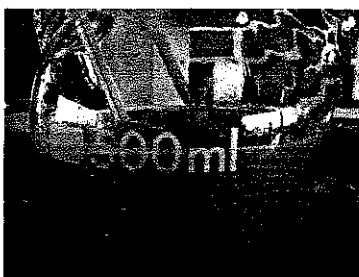
3.3.5.1 อบเฟอริกซัลเฟต ที่อุณหภูมิ $110 (\pm 7) ^\circ \text{C}$ ต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.3.5.2 ชั่งเฟอริกซัลเฟตที่ผ่านการอบ น้ำหนัก 6.19 กรัม ใส่ลงในขวดสามคอขนาด 500 มิลลิลิตร

3.3.5.3 ตั้งชุดรีฟลักซ์ ดังแสดงในภาพที่ 3.13 เทเอทานอลปริมาณ 169.7 มิลลิลิตร (ในกรณีที่ทำการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมล็ดยางพารา) ลงในขวดสามคอ เปิดป้อนและปรับอัตราการกวนให้คงที่ ลักษณะการกระจายตัวของเฟอริกซัลเฟตดังแสดงในภาพที่ 3.14



ภาพที่ 3.13 ชุดรีฟลักซ์สำหรับทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน



ภาพที่ 3.14 ลักษณะของสารผสมในขณะที่เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

3.3.5.4 เปิดเตาให้ความร้อน เมื่ออุณหภูมิของสารผสมถึง 75 °ซ ค่อยๆเทน้ำมันปริมาณ 200 กรัมลงในสารผสมพร้อมกวนอย่างต่อเนื่องและจับเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาให้คงที่เท่ากับ 75(± 2) °ซ

3.3.5.5 เมื่อครบตามกำหนดเวลา หยุดปฏิกิริยาโดยการปิดเตาให้ความร้อนและการกวน เทสารผสมทั้งหมดลงในกรวยแยก ส่วนของเฟอริกซัลเฟตจะค่อยๆตกลงมาด้านล่างอย่างช้าๆ และเมื่อตั้งทิ้งไว้ 1 คืน จะเกิดการแยกชั้นระหว่างชั้นของเฟอริกซัลเฟต น้ำมัน และเอทานอล ที่สมบูรณ์มากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 3.15 และ 3.16

3.3.5.6 ไซแยกส่วนที่เป็นน้ำมันชั้นกลางนำไปกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 2 เพื่อแยกเฟอริกซัลเฟตที่ปะปนอยู่

3.3.5.7 ระเหยเอทานอลและน้ำที่ตกค้างปริมาณเล็กน้อยออกที่อุณหภูมิ 110 °ซ เมื่ออุณหภูมิของน้ำมันลดลงมาที่อุณหภูมิห้อง นำมาทำการไทเทรตหาปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือ ตามวิธีการมาตรฐาน AOAC (2000), 940.28

3.3.5.8 นำผลจากการไทเทรตมาคำนวณร้อยละการลดลงของกรดไขมันอิสระในน้ำมันตามสมการ 3.1

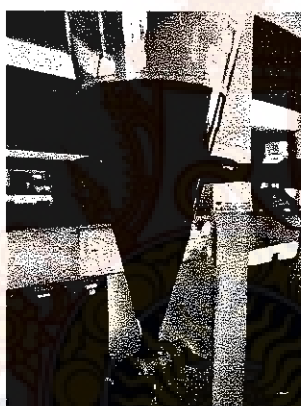
$$\text{ร้อยละการลดลงของกรดไขมันอิสระ} = \left[\frac{A - B}{A} \right] \times 100 \quad 3.1$$

A คือ ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันเริ่มต้นก่อนทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

B คือ ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันหลังทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน



ภาพที่ 3.15 ลักษณะการแยกชั้นเมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำ



ภาพที่ 3.16 ลักษณะการแยกชั้นเมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดยางพารา

3.3.6 ศึกษาผลของตัวแปรในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

3.3.6.1 ศึกษาผลของตัวแปรในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำ

การศึกษาผลของตัวแปรในการเกิดปฏิกิริยาจะทำการศึกษาที่ละตัวแปรโดยเริ่มจากอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน (9:1-18:1) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Li/CaO ร้อยละ 2-4 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 55-75 °ซ ตามลำดับ โดยในแต่ละตัวแปรจะมีการศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 1-5 ชั่วโมง (60-300 นาที) พร้อมไปด้วย ทุกภาวะตั้งอัตราการกวนคงที่ที่ 600 รอบต่อนาที [50] ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในแต่ละภาวะ ดังแสดงในตารางที่ 3.2 และ 3.3

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันสุบุดำ

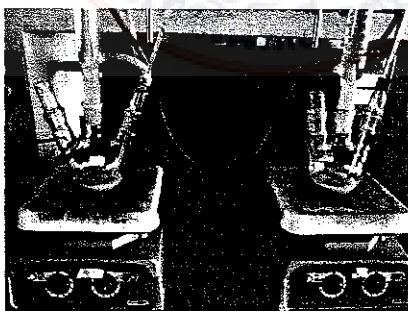
อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เอทานอลต่อน้ำมัน	ปริมาณเอทานอล (มิลลิลิตร)	ปริมาณน้ำมันสุบุดำ (กรัม)
9:1	9.0	15.0
12:1	12.0	15.0
15:1	15.0	15.0
18:1	18.0	15.0

ตารางที่ 3.3 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	น้ำหนักน้ำมัน (กรัม)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)
2.0	15.0	0.31
3.0	15.0	0.46
4.0	15.0	0.62

ขั้นตอนการสังเคราะห์ในแต่ละภาวะทำดังนี้คือ

- 1) ตั้งชุดรีฟลักซ์ดังแสดงในภาพที่ 3.17 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา Li/CaO 0.46 กรัมลงในขวด 3 คอ ปิเปตเอทานอลปริมาณ 9.0 มิลลิลิตร (อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1) ลงไป เริ่มให้ความร้อน และกวน



ภาพที่ 3.17 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชัน

2) เมื่อถึงอุณหภูมิตามที่กำหนด (75°C) เติมน้ำมันสุบุดำปริมาณ 15 กรัมลงไปผสมกับเอทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยา ในจังหวะที่เติมน้ำมันให้หมุนปิดการกวนเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการกระเด็นของน้ำมัน และปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนครบเวลา โดยต้องควบคุมให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาให้คงที่ ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) ลักษณะของของผสมแสดงในภาพที่ 3.18



ภาพที่ 3.18 ของผสมในระหว่างทำการสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์

3) เมื่อครบกำหนดเวลา 1 ชั่วโมง ปิดเตาให้ความร้อนและหยุดการกวน เทสารผสมทั้งหมดลงในกรวยแยก ปล่อยให้มันนิ่งไว้ให้เกิดการแยกชั้น

4) ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจะตกแยกออกมาด้านล่าง นำชั้นของของเหลวมาทำให้บริสุทธิ์ โดยการตั้งให้เกิดการแยกระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารผสมเป็นเวลา 12 ชั่วโมง (ค้างคืน) กรองแยกส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา และนำส่วนของของเหลวมาระเหยแยกเอทานอล ซึ่งหลังจากการแยกแอลกอฮอล์ออก จะพบว่าชั้นของกลีเซอรอลแยกออกมา ดังแสดงในภาพที่ 3.19 แยกชั้นของน้ำมันออกและนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเอทิลเอสเทอร์



ชั้นเอสเทอร์

ชั้นกลีเซอรอล

ภาพที่ 3.19 การแยกชั้นของกลีเซอรอลจากชั้นของเอสเทอร์

5) วิเคราะห์หาปริมาณเอทิลเอสเทอร์ โดยใช้เทคนิคของแก๊สโครมาโทกราฟี ภาพที่ 3.20 โดยใช้ภาวะของการวิเคราะห์ดังนี้คือ คอลัมน์ BD-EN14103 อุณหภูมิคอลัมน์ 200°C อัตราการไหล

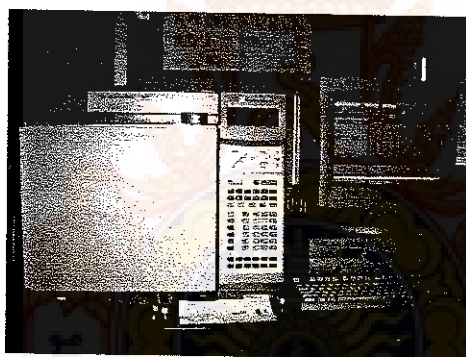
ของแก๊สพา 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที Split ratio 100:1 อุณหภูมิส่วนฉีดสาร 250 °ซ อุณหภูมิตัวตรวจวัด 250 °ซ วิธีการวิเคราะห์ดังแสดงในภาคผนวก

6) ทำการทดลองซ้ำที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอล 9:1 ทำตามขั้นตอนในข้อ 1)-5)

7) ทำการทดลองซ้ำที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอล 9:1 แต่เพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมัน อุณหภูมิ 75 °ซ ทำตามขั้นตอนในข้อ 1)-5)

8) ทำการทดลองซ้ำที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอล 12:1, 15:1 และ 18:1 ปริมาณเอทานอลที่ใช้ในแต่ละอัตราส่วนดังแสดงในตารางที่ 3.2 ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมัน อุณหภูมิ 75 °ซ เวลา 1, 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง

9) เลือกอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอล ที่ได้ปริมาณเอทิลเอสเทอร์สูงสุด และทำการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิตามลำดับ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาแต่ละภาวะดังแสดงในตารางที่ 3.3



ภาพที่ 3.20 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณเอสเทอร์

3.3.6.2 ศึกษาผลของตัวแปรในการเกิดปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชันน้ำมันเมล็ดยางพารา

การศึกษามลของตัวแปรในการเกิดปฏิกิริยาจะทำการศึกษาที่ละตัวแปรโดยเริ่มจากอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน (9:1-18:1) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Li/CaO ร้อยละ 2-4 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 55-75 °ซ ตามลำดับ โดยในแต่ละตัวแปรจะมีการศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 1-5 ชั่วโมง (60-300 นาที) พร้อมไปด้วย ขั้นตอนการสังเคราะห์ในแต่ละภาวะทำในลักษณะเดียวกับการศึกษากับน้ำมันสุปุดำ ปริมาณเอทานอลและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาในแต่ละภาวะดังแสดงในตารางที่ 3.4 และ 3.5

ตารางที่ 3.4 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพารา

อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เอทานอลต่อน้ำมัน	ปริมาณเอทานอล (มิลลิลิตร)	ปริมาณน้ำมันเมล็ดยางพารา (กรัม)
9:1	9.0	15.0
12:1	12.0	15.0
15:1	15.0	15.0
18:1	18.0	15.0

ตารางที่ 3.5 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	น้ำหนักน้ำมัน (กรัม)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)
2.0	15.0	0.31
3.0	15.0	0.46
4.0	15.0	0.62

ขั้นตอนการสังเคราะห์ในแต่ละภาวะทำดังนี้คือ

- 1) ตั้งชุดรีฟลักซ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา Li/CaO 0.46 กรัมลงในขวด3 คอ ปีเปตเอทานอลปริมาณ 9.0 มิลลิลิตร (อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1) ลงไป เริ่มให้ความร้อน และกวน
- 2) เมื่อถึงอุณหภูมิตามที่กำหนด (75 °ซ) เทน้ำมันสบู่อำปริมาณ 15 กรัมลงไปผสมกับเอทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยา ในจังหวะที่เทน้ำมันให้หมุนปิดการกวนเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการกระเด็นของน้ำมัน และปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนครบเวลา โดยต้องควบคุมให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาให้คงที่ (± 2 °ซ)
- 3) เมื่อครบกำหนดเวลา 1 ชั่วโมง ปิดเตาให้ความร้อนและหยุดการกวน เทสารผสมทั้งหมดลงในกรวยแยก ปล่อยให้เกิดการแยกชั้น
- 4) ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจะตกแยกออกมาด้านล่าง นำชั้นของของเหลวมาทำให้บริสุทธิ์โดยการตั้งให้เกิดการแยกระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารผสมเป็นเวลา 12 ชั่วโมง (ค้างคืน) กรองแยกส่วนของ

ตัวเร่งปฏิกิริยา และนำส่วนของของเหลวมาระเหยแยกเอทานอล ซึ่งหลังจากการแยกแอลกอฮอล์ออก จะพบว่า มีชั้นของกลีเซอรอลแยกออกมา แยกชั้นของน้ำมันออกและนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเอทิลเอสเทอร์

5) วิเคราะห์หาปริมาณเอทิลเอสเทอร์ โดยใช้เทคนิคของแก๊สโครมาโทกราฟี ภาพที่ 3.20 โดยใช้ภาวะของการวิเคราะห์ดังนี้คือ คอลัมน์ BD-EN14103 อุณหภูมิคอลัมน์ 200 °ซ อัตราการไหลของแก๊สพา 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที Split ratio 100:1 อุณหภูมิส่วนฉีดสาร 250 °ซ อุณหภูมิตัวตรวจจับ 250 °ซ วิธีการวิเคราะห์ดังแสดงในภาคผนวก

6) ทำการทดลองซ้ำที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอล 9:1 ทำตามขั้นตอนในข้อ 1)-5)

7) ทำการทดลองซ้ำที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอล 9:1 แต่เพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมัน อุณหภูมิ 75 °ซ ทำตามขั้นตอนในข้อ 1)-5)

8) ทำการทดลองซ้ำที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอล 12:1, 15:1 และ 18:1 ปริมาณเอทานอลที่ใช้ในแต่ละอัตราส่วนดังแสดงในตารางที่ 3.4 ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมัน อุณหภูมิ 75 °ซ เวลา 1, 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง

9) เลือกอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอล ที่ได้ปริมาณเอทิลเอสเทอร์สูงสุด และทำการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิตามลำดับ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาแต่ละภาวะดังแสดงในตารางที่ 3.5

3.3.6.3 สรุปภาวะที่เหมาะสมและเปรียบเทียบเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นจากน้ำมันทั้งสองชนิด

ในขั้นตอนนี้จะทำการสรุปภาวะที่เหมาะสม และเปรียบเทียบเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นจากน้ำมันทั้งสองชนิด

3.3.7 ทดสอบสมบัติบางประการของเอทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากภาวะที่เหมาะสมดังนี้

3.3.7.1 ความหนืด ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D445

3.3.7.2 จุดวาบไฟ ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D 93

3.3.7.3 ปริมาณน้ำ ตามวิธีการมาตรฐาน EN ISO 12937

3.3.7.4 ค่าความเป็นกรด ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D664

3.3.7.5 โมโน ไค ไทกริเซอไรด์ ตามวิธีการมาตรฐาน EN 14105

3.3.7.6 ปริมาณกรีเซอรอลอิสระและกรีเซอรอลทั้งหมด ตามวิธีการมาตรฐาน EN 14105

3.3.7.7 แฉะซัลเฟต ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D 874

3.3.7.8 จุดไหลเท ตามวิธีการมาตรฐาน ASTM D 9

3.3.8 วิเคราะห์ข้อมูล และสรุปผลการวิจัย

บทที่ 4

ผลการดำเนินงานวิจัย

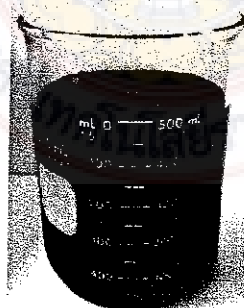
4.1 การเตรียมวัตถุดิบ

4.1.1 การเตรียมน้ำมันเมล็ดยางพารา

ในงานวิจัยได้จัดซื้อเมล็ดยางพาราจากเกษตรกรทางภาคอีสาน จากนั้นทำการหีบน้ำมันโดยใช้เครื่องสกรูอัดเกลียว น้ำมันเมล็ดยางพาราที่ได้หลังจากการหีบมีสีน้ำตาลเข้มมีลักษณะขุ่น มีกลิ่นเฉพาะตัว ซึ่งเมื่อทำการหีบน้ำมันเสร็จแล้วจะเก็บไว้ในขวดเพื่อปล่อยตะกอนค่อยๆ แยกออกมาซึ่งใช้เวลาประมาณ 2 สัปดาห์ ตามภาพที่ 4.1 ก่อนนำมาใช้ในการทดลองจะทำการกรองแยกตะกอนอีกครั้ง น้ำมันเมล็ดยางพาราหลังจากการกรองจะมีลักษณะใสตามภาพที่ 4.2 และเก็บไว้ในภาชนะที่แห้งและปิดมิดชิดเพื่อป้องกันการปนเปื้อนของความชื้น ที่อุณหภูมิห้อง นำตัวแทนตัวอย่างน้ำมันเมล็ดยางพาราส่งไปทำการทดสอบสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของกรดไขมันแสดงผลดังตารางที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 ลักษณะการแยกของตะกอนจากเนื่อน้ำมัน



ภาพที่ 4.2 ลักษณะของน้ำมันเมล็ดยางพาราหลังการกรอง

ตารางที่ 4.1 สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ใช้ในงานวิจัย

สมบัติ	วิธีการทดสอบ	ค่าที่ได้
ค่าความหนืดจลน์ ที่อุณหภูมิ 40 °ซ, มม. ² /วินาที	ASTM D445-12	30.11
ปริมาณน้ำ, wt. %	ISO 12937-2000	0.209
ค่าความหนาแน่น (Density) ที่อุณหภูมิ 15 °ซ, kg/m ³	ASTM D4052-11	0.9217
ปริมาณกรดไขมันอิสระ (as linoleic acid), wt. %	AOAC (2000), 940.28	29.0
องค์ประกอบของกรดไขมัน, (%) ^a	AOAC (2005), 963.22, 969.33	
(i) กรดพาล์มิติก (Palmitic acid) (C16:0)		8.72
(ii) กรดพาล์มิโตเลอิก (Palmitoleic acid) (C16:0)		0.25
(iii) กรดสเตียริก (Stearic acid) (C18:0)		7.82
(iv) กรดโอเลอิก (Oleic acid) (C18:1n9c)		25.59
(v) กรดลิโนลีนิก (Linoleic acid) (C18:2n6c)		41.70
(vi) กรดลิโนลินิก (Linolenic acid) (C18:3n3c)		14.70
(vii) กรดแอร่าซิดิก (Arachidic acid) (C20:0)		0.28
(viii) Cis-11-Eicosenoic acid (C20:1 n-9)		0.16

^a กรดไขมันชนิดอื่นมีปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก

4.1.2 การเตรียมน้ำมันสบู่ดำ

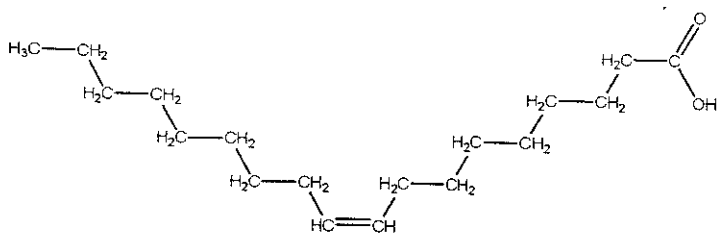
ในงานวิจัยเรื่องนี้ได้ทำการซื้อน้ำมันสบู่ดำดิบมาจาก บริษัทน้ำมันสบู่ดำไทย จังหวัดปทุมธานี น้ำมันสบู่ดำดิบมีลักษณะใส สีเหลืองเข้ม การทดสอบสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของกรดไขมัน แสดงผลในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันสบูดำที่ใช้ในงานวิจัย

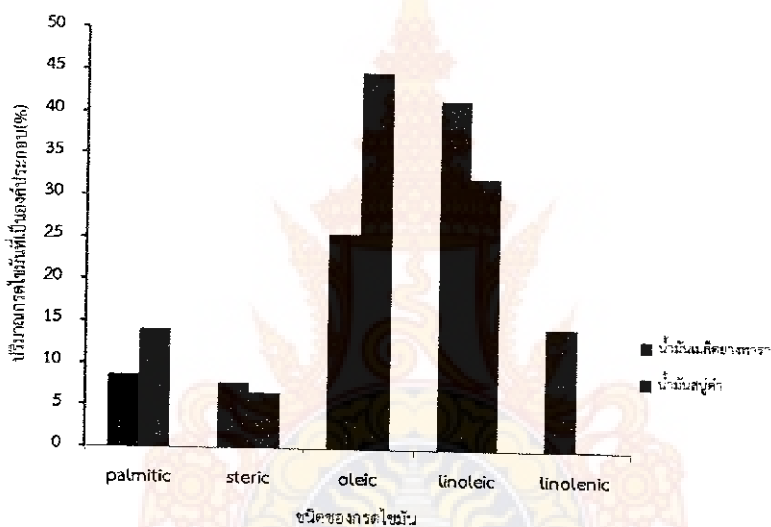
สมบัติ	วิธีการทดสอบ	ค่าที่ได้
ค่าความหนืดจลน์ ที่อุณหภูมิ 40 °ซ, มม. ² /วินาที	ASTM D445-12	35.18
ปริมาณน้ำ, wt. %	ISO 12937:2000	0.226
ค่าความหนาแน่น (Density) ที่อุณหภูมิ 15 °ซ, kg/m ³	ASTM D4052-11	0.9192
ปริมาณกรดไขมันอิสระ(as oleic acid) wt. %	AOAC (2000), 940.28	16.1
องค์ประกอบของกรดไขมัน, (%) ^a	AOAC (2005), 963.22, 969.33	
(iii) กรดพาล์มิติก (Palmitic acid) (C16:0)		14.13
(iv) กรดพาล์มิโตเลอิก (Palmitoleic acid) (C16:0)		0.66
(iii) กรดสเตียริก (Stearic acid) (C18:0)		6.64
(iv) กรดโอเลอิก (Oleic acid) (C18:1n9c)		44.99
(v) กรดลิโนลืก (Linoleic acid) (C18:2n6c)		32.40
(vi) กรดลิโนลีนิก (Linolenic acid) (C18:2n6c)		0.17
(vii) กรดแอราซิดิก (Arachidic acid) (C20:0)		0.19

^a กรดไขมันชนิดอื่นมีปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก

จากการวิเคราะห์เปรียบเทียบสมบัติของน้ำมันทั้ง 2 จะมีสมบัติบางประการที่คล้ายกันเช่น ค่าความหนืด ปริมาณน้ำ ค่าความหนาแน่น ที่น้ำมันเมล็ดพืชทั้ง 2 ชนิดมีค่าความหนืดสูงเนื่องจากในน้ำมันพืชมีองค์ประกอบหลักคือโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ประเภทเอสเทอร์ที่มาจากกลีเซอรอลและกรดไขมัน (ดังแสดงในภาพที่ 4.3) ซึ่งส่วนของกรดไขมันจะมีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 8-20 อะตอม โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ทำให้มีความต้านทานการไหลสูง ในขณะที่เมื่อหาค่าความหนืดพบว่าน้ำมันจะเบาหรือน้ำเพราะค่าความหนาแน่นของน้ำมันน้อยกว่า 1 จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมัน ซึ่งจะบ่งบอกถึงชนิดและปริมาณ พบว่าในน้ำมันเมล็ดยางพาราจะมีปริมาณกรดลิโนลืกสูงสุดโครงสร้างแสดงในภาพที่ 4.4 ในขณะที่น้ำมันสบูดำมีกรดโอเลอิกสูงสุดโครงสร้างแสดงในภาพที่ 4.5 ซึ่งโมเลกุลมีจำนวนคาร์บอนเท่ากันคือ 18 อะตอม ภาพที่ 4.6 แสดงกราฟเปรียบเทียบปริมาณกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอน 16 และ 18 อะตอม น้ำมันเมล็ดยางพาราจะพบกรดลิโนลีนิกในขณะที่น้ำมันสบูดำมีกรดชนิดนี้ในปริมาณที่น้อยมาก



ภาพที่ 4.5 โครงสร้างกรดโอลิอิก

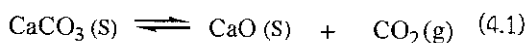


ภาพที่ 4.6 เปรียบเทียบปริมาณกรดไขมันแต่ละชนิดที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในน้ำมันเมล็ดปาล์มและน้ำมันสุรดา

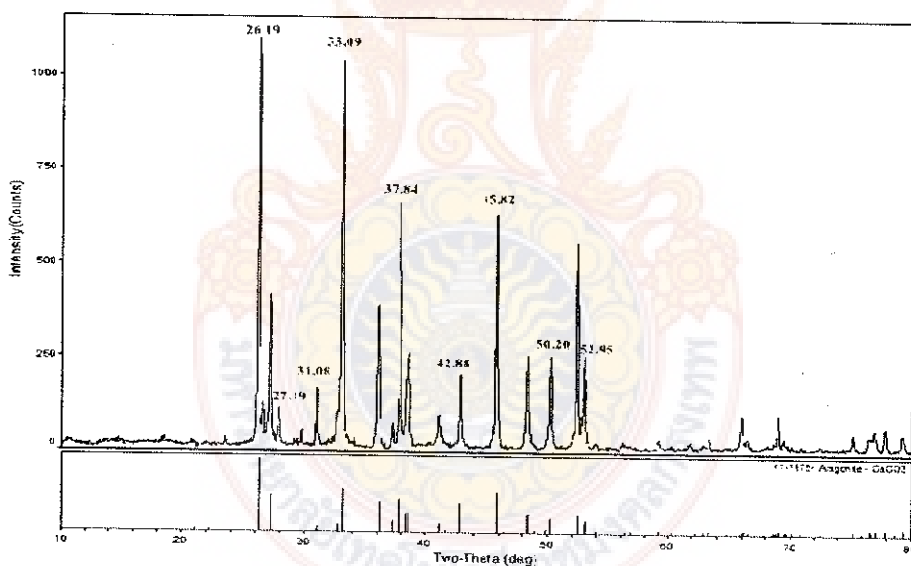
4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยเรื่องนี้ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่แปรรูปมาจากเปลือกหอยแครงและผ่านการเคลือบฝังด้วยสารละลายลิเทียมไนเตรท ขั้นตอนในการเตรียมแบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือ การเตรียมแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยแครงโดยมีการคัดขนาดของผงเปลือกหอยแครงที่ 45-63 ไมครอน ก่อนนำไปเผา ซึ่งผงเปลือกหอยมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาวขุ่น การคัดขนาดจะช่วยทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดที่สม่ำเสมอ จากงานวิจัยที่ผ่านมา ของ Mohamed และคณะ [47] พบว่าการเผาแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกหอยแครงต้องใช้อุณหภูมิในช่วง 500-1000 °ซ โดยที่ขนาดของอนุภาคที่จะนำไปเผาต้องอยู่ในช่วงมีลิเมตรถึงไมครอน จึงจะทำให้การสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดได้อย่างสมบูรณ์ และการใช้อุณหภูมิสูงในช่วง 800-1000 °ซ

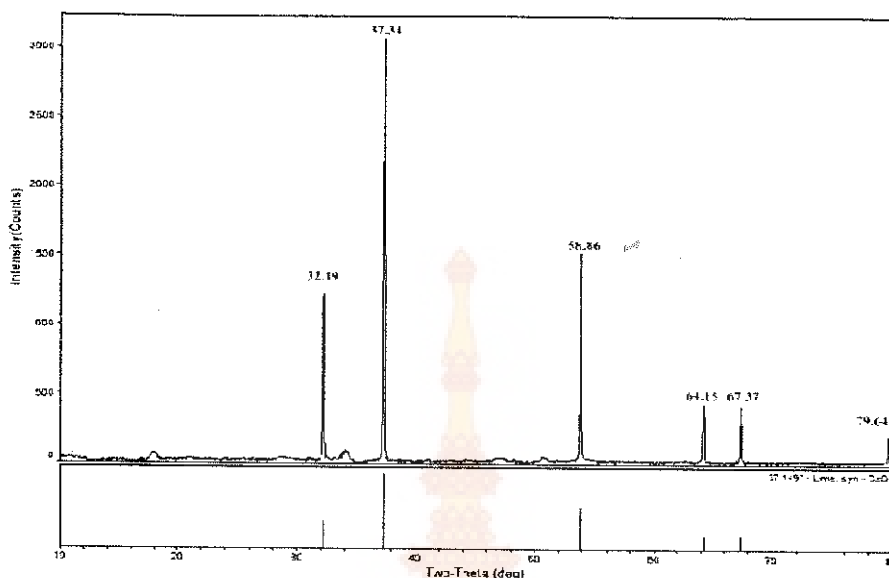
จะช่วยไล่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นออกจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาจนไม่รบกวนการสลายตัว ดังนั้นในงานวิจัยจึงเลือกอุณหภูมิ 1000 °ซ เวลา 2 ชั่วโมงเป็นภาวะที่ใช้ในการเผาเพื่อเปลี่ยนแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นแคลเซียมออกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ 4.1



เมื่อนำเปลือกหอยแครงก่อนเผาและหลังเผาไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 4.7 และ 4.8 เมื่อเปรียบเทียบสัญญาณที่เกิดขึ้นยืนยันได้ว่าการเปลี่ยนแปลงจากแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นแคลเซียมออกไซด์จริง 2 θ ที่พบในเปลือกหอยแครงก่อนเผาคือสัญญาณของแคลเซียมคาร์บอเนต ได้แก่ 26.19, 27.19, 31.08, 33.09, 37.84, 42.88, 45.02, 50.20 และ 52.95 มีการเทียบกับพีคของ CaCO_3 และ 2 θ ที่พบในเปลือกหอยแครงหลังเผาคือสัญญาณของแคลเซียมออกไซด์ ที่ 32.19, 37.34, 53.86, 64.15, 67.37 และ 79.64

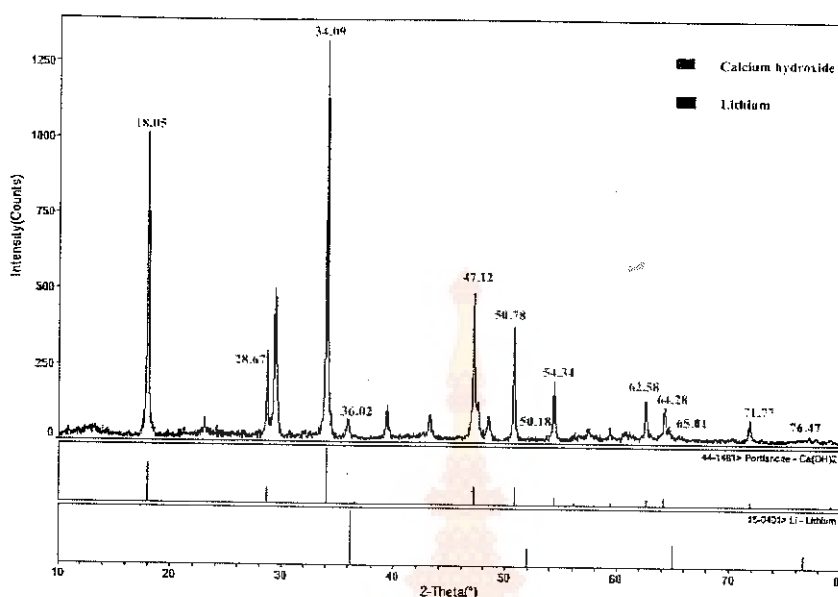


รูปที่ 4.7 ผลจากการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเปลือกหอยแครงก่อนการเผา



รูปที่ 4.8 ผลจากการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเปลือกหอยแครงหลังการเผา

เมื่อนำแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากเปลือกหอยแครงมาเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชันโดยการเคลือบฝังด้วยสารละลายลิเทียมไนเตรท ในการทดลองใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) โดยการกวนผสม จากงานวิจัย [43] พบว่าลิเทียมที่เคลือบฝังจะเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาให้สูงขึ้น ภายหลังจากการเคลือบฝังจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์อีกครั้ง พบว่าภายหลังจากการเคลือบฝังจะมีบางส่วนของแคลเซียมออกไซด์ถูกเปลี่ยนไปเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ พบที่ 2θ ที่ 36.02, 18.05 และ 47.12 ดังภาพที่ 4.9 ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Kaur, M. และ Ali, A. [48] เนื่องจากการใช้น้ำเป็นตัวกลางในขั้นตอนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และจะพบของฟลักของลิเทียม แสดงให้เห็นว่ามีการเคลือบฝังเกิดขึ้น และไม่พบฟลักของ Li_2CO_3 ทำให้พบว่าการกระจายตัวของ Li ใน CaO



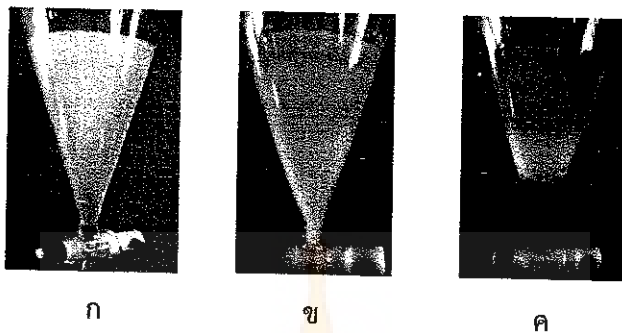
รูปที่ 4.9 ผลจากการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเปลือกหอยแครงหลังเคลือบฝังลิเทียม

เมื่อทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นทางคณะผู้วิจัยได้เพิ่มการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมาทดสอบประสิทธิภาพกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโดยใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น ทั้งนี้เพราะว่าในน้ำมันปาล์มจะเป็นน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำ (ปริมาณกรดไขมันอิสระเฉลี่ยร้อยละ 0.70 โดยน้ำหนัก) และให้ภาวะในการทำปฏิกิริยาคงที่คืออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 12:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก เวลา 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65 °ซ เปรียบเทียบระหว่างชุดที่ 1 ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา ชุดที่ 2 ใช้ผงเปลือกหอยแครงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ชุดที่ 3 ผงเปลือกหอยแครงที่ผ่านการเผาที่ 1000 °ซ และชุดที่ 4 Li/CaO จากผลการทดลองพบว่าชุดที่ 4 เกิดเมทิลเอสเทอร์สูงสุดสูงร้อยละ 98.7 โดยน้ำหนัก ในขณะที่ชุดที่ 2 ให้ผลที่ใกล้เคียงกับชุดที่ 1 ที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือเกิดปริมาณเมทิลเอสเทอร์ต่ำกว่าร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก แสดงผลในตารางที่ 4.3 จากงานวิจัยของ [49] พบว่าออกไซด์ของแคลเซียมจะมีความว่องไวมากกว่าสารประกอบไฮดรอกไซด์และคาร์บอเนตตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยา Li/CaO มีความว่องไวมากกว่าแคลเซียมออกไซด์ ทั้งนี้เป็นเพราะผลของลิเทียมในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้แคลเซียมไฮดรอกไซด์มีความว่องไวมากกว่าแคลเซียม การเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาด้วยสารละลายลิเทียมในเตรท จึงเป็นสิ่งจำเป็นต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยเฉพาะการสังเคราะห์ไบโอดีเซลประเภทเอทิลเอสเทอร์ที่ใช้สารตั้งต้นเป็นเอทานอลที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่าเมทานอล

ตารางที่ 4.3 เปรียบเทียบปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่อัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก เวลา 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65 °ซ

ชุดที่	ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ลักษณะของสารผสมหลังปฏิกิริยาลิ้นสุด
1	ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา (ควบคุม)	แยกออกเป็น 2 ชั้น ไม่พบชั้นของกลีเซอรอล
2	ผงเปลือกหอย (CaCO_3)	แยกออกเป็น 3 ชั้น ไม่พบชั้นของกลีเซอรอล
3	ผงเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่ 1000 °ซ (CaO)	แยกออกเป็น 3 ชั้น ไม่พบชั้นของกลีเซอรอล
4	ผงเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่ 1000 °ซ และเคลือบฝังด้วยลิเทียมไนเตรด (Li/CaO)	แยกออกเป็น 3 ชั้น พบชั้นของกลีเซอรอล

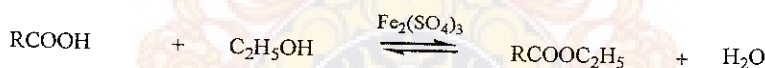
ในระบบของการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ถือเป็นการเกิดปฏิกิริยาที่ในระบบมี 3 วัฏภาค คือ ของแข็ง ของเหลวที่ไม่รวมตัวกันประกอบด้วย ชั้นของน้ำมันและชั้นของเมทานอลดังนั้นเมื่อเทสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาลงในขวดทำปฏิกิริยาจะพบว่าเกิดการแยกชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมัน และเมทานอล โดยที่เมทานอลซึ่งมีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำมัน (0.79 กรัม/ลบ.ซม.) จะแยกอยู่ชั้นบน โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจะเกิดขึ้นในชั้นของเมทานอลดังนั้นในการทำปฏิกิริยาจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำการกวนเพื่อให้ไขมันเข้ามาอยู่ไปอยู่ในชั้นของเมทานอลให้มากที่สุด จากผลการวิจัยของ Sharma Y.C. และคณะ[50]พบว่าเมื่อทำการกวนอัตราความเร็วในช่วง 150-900 รอบ/นาที อัตราการกวนที่ 600 รอบ/นาที เหมาะสมที่สุด เมื่ออัตราการกวนเพิ่มขึ้นจาก 150 รอบ/นาที เป็น 600 รอบ/นาที ปริมาณเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นตามลำดับ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มอัตราการกวนมากขึ้นเป็น 700 รอบ/นาที และ 800 รอบ/นาที ปริมาณเมทิลเอสเทอร์คงที่ ดังนั้นในการทดลองจึงทำการกวนที่อัตราเร็ว 600 รอบ/นาที โดยที่การกวนจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นของแข็งกระจายตัวในระบบอย่างสม่ำเสมอและช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่เริ่มจับเวลาจนถึง 30 นาทีจะยังพบการแยกชั้นของเมทานอลกับน้ำมัน แต่หลังจาก 30 นาที ชั้นของน้ำมันกับชั้นของเมทานอลจะเกิดการรวมตัวซึ่งหมายถึงการเกิดของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล อธิบายได้ว่าที่จุดนี้ไทรกลีเซอไรด์ลดลงและเกิดเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลมากขึ้น ซึ่งทั้งเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลจะสามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ในเมทานอล ดังนั้นการกวนสารผสมจึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพราะจะเป็นเครื่องมือที่ทำให้สารที่ทำปฏิกิริยาเกิดการสัมผัสกันมากที่สุด ภายหลังจากปฏิกิริยาลิ้นสุดจะพบการแยกชั้นของกลีเซอรอลออกจากจากชั้นของเมทิลเอสเทอร์ทันที ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งจะค่อยๆ ตกลงมาอยู่ด้านล่างของกรวยแยก ภายหลังจากตั้งทิ้งต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมงจะไขชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาและกลีเซอรอลออก เพื่อทำให้กลีเซอรอลที่ยังตกค้างแยกออกมามากขึ้น และปล่อยให้เกิดการแยกต่อเป็นเวลาประมาณ 12 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.10 เปรียบเทียบลักษณะของสารผสมหลังปฏิกิริยาลิ้นสุด ภาพ ก ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพ ข ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาผงเปลือกหอยแครงที่ผ่านการเผาที่ 1000 °ซ ภาพ ค Li/CaO

4.3 การลดปริมาณกรดไขมันอิสระ

จากการที่น้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสบู่ดำมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงในขั้นตอนการลดปริมาณกรดไขมันอิสระจะเลือกวิธีที่ผ่านการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้น เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในเนื่อน้ำมันให้อยู่ในรูปเอทิลเอสเทอร์ ตามสมการในภาพที่ 4.11 เมื่อ RCOOH แทนสูตรโมเลกุลของกรดไขมันอิสระในน้ำมันทั้ง 2 ชนิด



ภาพที่ 4.11 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระกับเอทานอล

ในปฏิกิริยาดังกล่าวจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรดซึ่งในงานวิจัยได้เลือกใช้เฟอร์ริกซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์หรือแบบเนื้อผสมที่มีสมบัติเป็นกรดแบบลิวอิส [51] จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเฟอร์ริกซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระในน้ำมันและเมทานอล [51, 52] ทั้งยังมีข้อดีเหนือกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ เช่น กรดซัลฟิวริก ในแง่ของการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้ง่ายหลังจากทำปฏิกิริยาเสร็จสิ้น ไม่ส่งผลต่อการกัดกร่อนอุปกรณ์ และไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมในขั้นตอนที่ต้องมีการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำ [53] ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อกรดไขมันอิสระที่ 17:1 อุณหภูมิ 75 °ซ เวลา 3 ชั่วโมง ทำการกวนตลอดเวลาเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเร็วรอบคงที่ ภายหลังการครบเวลาที่กำหนดทดสอบทั้งหมดลงในกรวยแยกตั้งทิ้งไว้ 1 คืนจะพบว่าเกิดการแยกออกเป็น 3 ชั้นคือ ชั้นบนเป็นชั้นบางๆของเอทานอลมีสีน้ำตาลเข้ม ชั้นกลางเป็นชั้นของน้ำมัน ชั้นล่างเป็นชั้นของเฟอร์ริก

ซัลเฟต จะแยกส่วนของชั้นกลางซึ่งเป็นชั้นของที่มีน้ำมันมากรองอีกครั้งหนึ่งเพื่อแยกเฟอริกซัลเฟตที่ปะปนอยู่ และนำไปประเหยแยกเอทานอลและน้ำที่อุณหภูมิ 110 °ซ เมื่อน้ำมันมีอุณหภูมิลดลงมาที่อุณหภูมิห้องจะนำมา วิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระโดยวิธีการไทเทรต ตามมาตรฐาน AOAC 940.28 และคำนวณร้อยละการ ลดลงของกรดไขมันอิสระที่เหลือ จากผลการทดลองพบว่า น้ำมันเมล็ดยางพารามีปริมาณกรดไขมันอิสระลดลง จากร้อยละ 29.0 เหลือร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก คิดเป็นลดลงร้อยละ 91.4 และน้ำมันสบู่ดำมีปริมาณกรด ไขมันอิสระลดลงเฉลี่ยจากร้อยละ 16.1 เหลือร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก คิดเป็นลดลงร้อยละ 90.7 เมื่อนำไป วิเคราะห์ปริมาณน้ำและค่าความหนืดได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 สมบัติของน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันสบู่ดำหลังผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ภาวะ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อกรดไขมันอิสระที่ 17:1 อุณหภูมิ 75 °ซ เวลา 3 ชั่วโมงปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

สมบัติ	น้ำมันเมล็ดยางพารา	น้ำมันสบู่ดำ
ค่าความหนืดจลน์ ที่อุณหภูมิ 40 °ซ, มม. ² /วินาที	15.75	14.85
ปริมาณน้ำ, wt.%	0.19	0.37
ปริมาณกรดไขมันอิสระ,wt.%	2.5	1.5

4.4 ศึกษาผลของตัวแปรในการเกิดปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

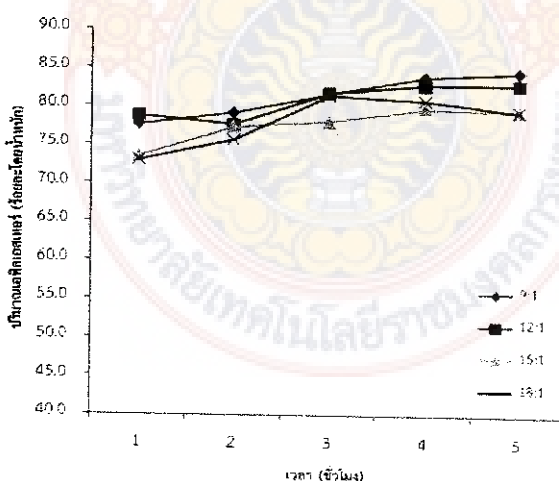
การศึกษาผลของตัวแปรในการเกิดปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะทำการทดลองที่ละตัวแปรโดยเริ่ม จากอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพารา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิและเวลาใน การเกิดปฏิกิริยา ตามลำดับ

4.4.1 ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน

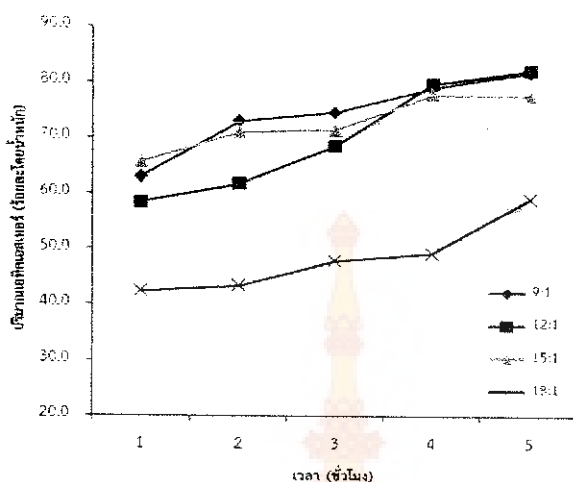
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำมันถือเป็นพารามิเตอร์ที่มีความสำคัญและส่งผล โดยตรงกับปริมาณเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น เหตุผลประการแรกคือ แอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา ประการที่สองคือปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับ (Reversible reaction) การรบกวนสมดุลโดยการเพิ่ม ปริมาณแอลกอฮอล์จะทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนมาทางขวา ดังนั้นจึงทำการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ เอทานอลต่อน้ำมันให้มากกว่า 3:1 จากงานวิจัยที่ผ่านมาโดยทั่วไปเมื่อใช้เมทานอลในการทำปฏิกิริยาแทรนส์ เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสจะใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 6:1 แต่ในกรณีที่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ซึ่งมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้ากว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ การเพิ่มปริมาณ เอทานอลจะเป็นหนทางหนึ่งในการเพิ่มปริมาณเอทิลเอสเทอร์ [54] ในการทดลองจึงศึกษาอัตราส่วนโดยโมล ระหว่างเอ-ทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ 9:1-18:1 ทำปฏิกิริยาที่เวลา 1-5 ชั่วโมง โดยให้ตัวแปรอื่นคงที่ ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 4.12 และ 4.13

จากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันมีผลต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น ในกรณีของน้ำมันสบู่ดำ พบว่าเมื่อเริ่มเกิดปฏิกิริยาถึงเวลา 1 ชั่วโมงทุกอัตราส่วนโดยโมลให้ปริมาณเอสเทอร์เฉลี่ยมากกว่าร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ปริมาณเอสเทอร์จะเพิ่มขึ้นและมีแนวโน้มที่เริ่มคงที่เมื่อเวลาเข้าใกล้ที่ 5 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาปริมาณเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 และ 12:1 เกิดมากกว่าที่ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน 15:1 และ 18:1 ปริมาณเอทิลเอสเทอร์เฉลี่ยสูงสุดคือ ร้อยละ 84.6 โดยน้ำหนักที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 เวลา 5 ชั่วโมง ในกรณีของน้ำมันเมล็ดยางพารา เมื่อพิจารณาที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 – 18:1 เกิดเอทิลเอสเทอร์เฉลี่ยร้อยละ 42.4-65.7 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีปริมาณเอทิลเอสเทอร์ต่ำกว่าในกรณีที่ใช้น้ำมันสบู่ดำเป็นวัตถุดิบ ที่อัตราส่วน 9:1 12:1 และ 18:1 เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นแนวโน้มจะเกิดปริมาณเอสเทอร์เพิ่มขึ้น แต่ที่อัตราส่วน 15:1 จากเวลา 4 ชั่วโมงถึง 5 ชั่วโมงจะมีปริมาณลดลงเล็กน้อย ปริมาณเอทิลเอสเทอร์เฉลี่ยสูงสุดคือ ร้อยละ 82.0 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน 12:1 เวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 เวลา 5 ชั่วโมง เท่ากับร้อยละ 81.6 โดยน้ำหนัก ซึ่งไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญในกรณีนี้จึงเลือกที่อัตราส่วน 9:1

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณแอลกอฮอล์สูงขึ้น ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นกลับน้อยลงทั้งนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น ปริมาตรรวมของระบบเพิ่มขึ้น โอกาสที่จะเกิดการสัมผัสกันของสารในการทำปฏิกิริยาน้อยลง เกิดการเจือจางของตัวเร่งปฏิกิริยาและอาจจะมีผลต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย และช่วงที่ทำการศึกษาคือช่วงที่ปริมาณแอลกอฮอล์ที่มากเกินไป [55]



ภาพที่ 4.12 ผลการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1-18:1 ต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมันเวลา 1-5 ชั่วโมง อุณหภูมิ 75 °C ของน้ำมันสบู่ดำ



ภาพที่ 4.13 ผลการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1-18:1 ต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมันเวลา 1-5 ชั่วโมง อุณหภูมิ 75 °ซ ของน้ำมันเมล็ดยางพารา

จากผลการศึกษาตัวแปรแรกคืออัตราส่วนโดยโมลระหว่างพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่เหมาะสมคือ 9:1 ทั้งน้ำมันเมล็ดยางพารา และน้ำมันสบู่ดำ ได้ปริมาณเอทิลเอสเทอร์สูงสุดที่เวลา 5 ชั่วโมง

4.4.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

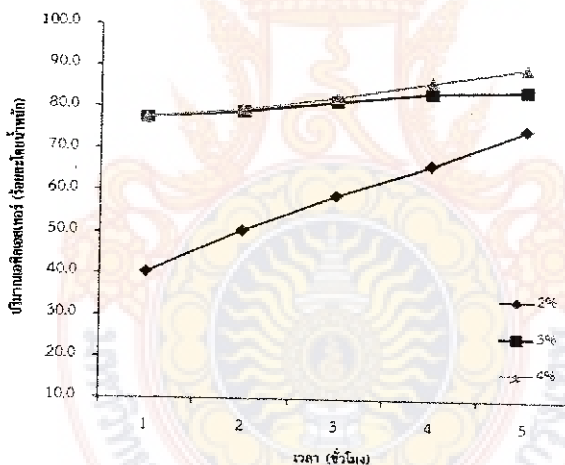
ในการศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Li/CaO การศึกษาระดับของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2, 3, 4 โดยน้ำหนัก ให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันคงที่ที่ 9:1 อุณหภูมิคงที่ที่ 75 °ซ และปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาที่เวลา 1-5 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.14 แสดงผลการทดลองในกรณีที่ใช้น้ำมันสบู่ดำเป็นวัตถุดิบ พบว่าที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่เวลา 1 ชั่วโมงปริมาณเอทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นน้อยกว่าร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา ปริมาณเอทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ที่เวลาของการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง ปริมาณเอทิลเอสเทอร์สูงกว่าร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นยังน้อยกว่าเมื่อใช้ปริมาณร้อยละ 3 และ 4 โดยน้ำหนัก แสดงว่าในช่วงแรกเป็นเพราะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เพียงพอ การเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ปริมาณของเอทอกไซด์มากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบผลระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 และ 4 โดยน้ำหนัก ที่เวลา 1-3 ชั่วโมงเกิดปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อพิจารณาที่เวลา 4-5 ชั่วโมงพบว่า ภาวะที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4

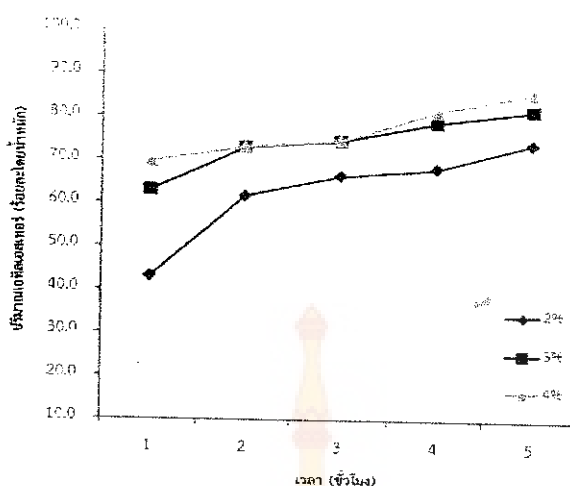
โดยน้ำหนักทำให้สามารถเกิดเอสเทอร์ได้เพิ่มขึ้น และสูงกว่าที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะให้ปริมาณของเอทอกไซด์มากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จากงานวิจัยของ Kaur และ Ali [56] พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยายังเกี่ยวข้องกับชนิดของวัตถุดิบ ถ้าวัตถุดิบที่ใช้มีความบริสุทธิ์สูงจะใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย

ภาพที่ 4.15 แสดงผลการทดลองในกรณีที่ใช้ไขมันเมล็ดยางพาราเป็นวัตถุดิบ แนวโน้มการเกิดปริมาณเอสเทอร์เป็นไปในทิศทางเดียวกับของน้ำมันสบู่ดำ คือเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนักจะเกิดปริมาณเอทิลเอสเทอร์น้อยกว่าเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 และ 4 โดยน้ำหนักตามลำดับ

ภาวะที่เหมาะสมที่สุดของน้ำมันสบู่ดำ คือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก เวลา 5 ชั่วโมงเกิดเอทิลเอสเทอร์ร้อยละ 90.0 โดยน้ำหนัก และภาวะที่เหมาะสมที่สุดของน้ำมันเมล็ดยางพารา คือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก เวลา 5 ชั่วโมงเกิดเอทิลเอสเทอร์ร้อยละ 85.6 โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาการทำปฏิกิริยาที่ภาวะเดียวกันพบว่า เกิดเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันเมล็ดยางพาราน้อยกว่าจากน้ำมันสบู่ดำ



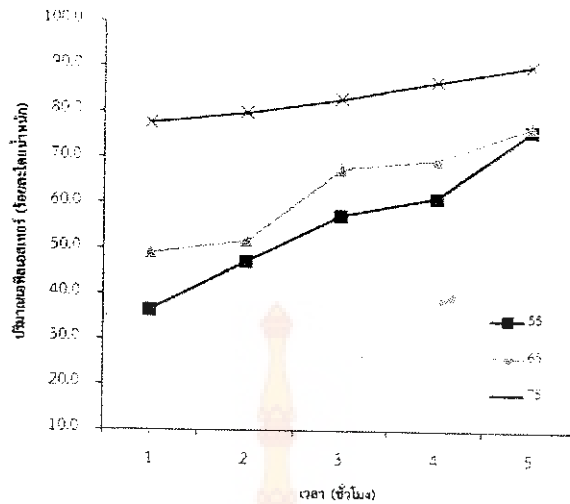
ภาพที่ 4.14 ผลการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2-4 โดยน้ำหนักต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1 เวลา 1-5 ชั่วโมง อุณหภูมิ 75 °C ของน้ำมันสบู่ดำ



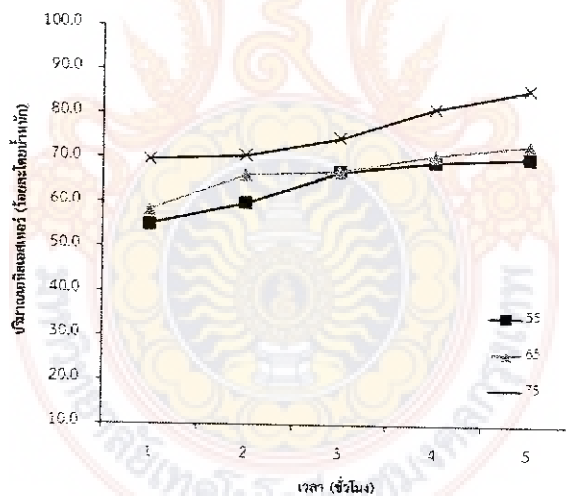
ภาพที่ 4.15 ผลการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2-4 โดยน้ำหนักต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1 เวลา 1-5 ชั่วโมง อุณหภูมิ 75 °ซ ของน้ำมันเมล็ดยางพารา

4.4.3 ผลของอุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่สำคัญต่อการปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากเอทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีในสถานะที่เป็นไอ ในการทดลองได้ทำการศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในช่วง 55-75 ° ซ ที่อุณหภูมิห้องปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดขึ้นช้าและได้ปริมาณเอสเทอร์ต่ำ ดังนั้นจึงกำหนดช่วงของอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิห้อง และเมื่อพิจารณาจุดเดือดของเอทานอลมีค่าเท่ากับ 78.4 ° ซ ทำให้ในการออกแบบงานวิจัยจึงกำหนดช่วงของอุณหภูมิที่ทำการศึกษาสูงกว่าอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดเดือดของเอทานอลเล็กน้อยเพื่อให้ง่ายต่อการควบคุมระบบ ตามธรรมชาติเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความหนืดของน้ำมันจะลดลงทำให้โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับเอทานอลได้ดีมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของเอทานอลมีโอกาที่จะเกิดการระเหยและสูญเสียเอทานอลที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จากภาพที่ 4.16 และ 4.17 พบว่าอุณหภูมิมิผลต่อปริมาณการเกิดเอทิลเอสเทอร์ ที่อุณหภูมิ 55 และ 65 °ซ มีปริมาณเอทิลเอสเทอร์น้อย ซึ่งแตกต่างจากเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 75 °ซ ดังนั้นในการทดลองจึงเลือกที่อุณหภูมิ 75 °ซ เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกันทั้งในกรณีของน้ำมันสบู่ดำและน้ำมันเมล็ดยางพารา



ภาพที่ 4.16 ผลการศึกษาอุณหภูมิที่ 55- 75 °ซ ต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1 ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนักของน้ำมัน เวลา 1-5 ชั่วโมงของน้ำมันสุบุดำ

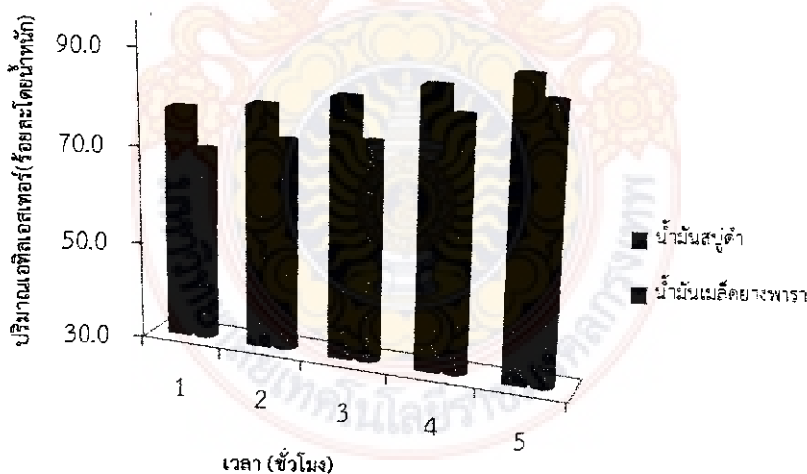


ภาพที่ 4.17 ผลการศึกษาอุณหภูมิที่ 55- 75 °ซ ต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1 ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนักของน้ำมัน เวลา 1-5 ชั่วโมงของน้ำมันเมล็ดยางพารา

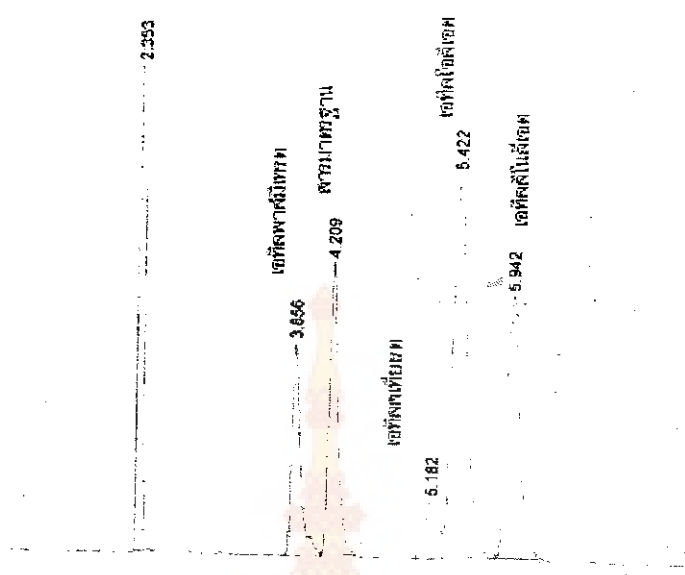
4.4.4 ผลของเวลา

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีความสำคัญต่อการเกิดเอทิลเอสเทอร์ เนื่องจากถ้าใช้เวลาน้อยเกินไปมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ไม่สมบูรณ์ หรือหากใช้เวลานานเกินไปและระบบเข้าสู่สมดุลแล้วจะสิ้นเปลืองเวลา ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 1-5 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 9:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 75 °ซ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเอทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และสูงสุดที่เวลา 5 ชั่วโมง โดยที่ ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ในน้ำมันสบู่ดำเกิดขึ้นสูงกว่าในน้ำมันเมล็ดยางพารา เมื่อเปรียบเทียบที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากัน ดังแสดงในภาพที่ 4.18 เมื่อเปรียบเทียบผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์กับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม แคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ใช้น้ำมันถั่วเหลืองเป็นวัตถุดิบที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 9:1 ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 13.8 โดยน้ำหนักของน้ำมัน ที่เวลา 2 ชั่วโมง ได้ปริมาณเอทิลเอสเทอร์น้อยกว่าร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก [55]

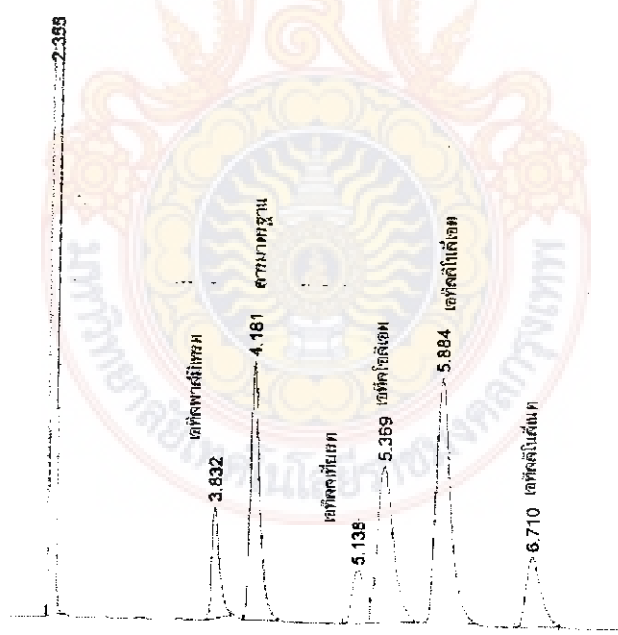
ภายหลังจากการศึกษาภาวะที่เหมาะสมโดยการศึกษาตัวแปรที่สำคัญในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันทั้ง 2 ชนิดกับเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Li/CaO ได้ภาวะที่เหมาะสมของน้ำมันทั้งสองชนิดที่ภาวะเดียวกันคือที่ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 75 °ซ เวลา 5 ชั่วโมง โครมาโทแกรมของเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากน้ำมันสบู่ดำ และเมล็ดเมล็ดยางพาราดังแสดงในภาพที่ 4.19 และ 4.20 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.18 เปรียบเทียบปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากน้ำมันสบู่ดำและน้ำมันเมล็ดยางพาราเมื่อทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 9:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก เวลา 1-5 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.19 โครมาโทแกรมของเอทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จากน้ำมันสบู่ดำ



ภาพที่ 4.20 โครมาโทแกรมของเอทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จากน้ำมันเมล็ดยางพารา

4.5 เตรียมเอทิลเอสเทอร์จากภาวะที่เหมาะสมและวิเคราะห์สมบัติ

เมื่อนำเอทิลเอสเทอร์ของน้ำมันทั้ง 2 ชนิดที่เตรียมจากภาวะที่เหมาะสมไปวิเคราะห์สมบัติบางประการพบว่า ค่าความหนืด ที่อุณหภูมิ 40 °ซ ของเอทิลเอสเทอร์มีค่าน้อยกว่าค่าความหนืดของน้ำมันเริ่มต้นแต่สูงกว่าค่าความหนืดของเมทิลเอสเทอร์ตามข้อกำหนด ทั้งนี้เพราะขนาดโมเลกุลของเอทิลเอสเทอร์ใหญ่กว่าขนาดโมเลกุลของเมทิลเอสเทอร์ และมีค่าสูงกว่าข้อกำหนดค่าความหนืดของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเช่นกัน เมื่อพิจารณาถึงปริมาณความเป็นกรดของเอทิลเอสเทอร์พบว่ายังมีค่าสูงทั้งนี้อาจเนื่องจากมีผลเรื่องความไม่เสถียรของน้ำมันเมสลิคพีชที่นำมาใช้ทำงานวิจัย การวิเคราะห์ความสามารถของน้ำมันที่ไหลได้ที่อุณหภูมิต่ำจะรายงานค่าจุดไหลเท ซึ่งเมื่อวิเคราะห์ค่าจุดไหลเทของเอทิลเอสเทอร์ที่เตรียมจากน้ำมันทั้ง 2 ชนิดพบว่ามีความเท่ากันคือ ต่ำกว่า 5 °ซ การที่น้ำมันเชื้อเพลิงมีค่าจุดไหลเทต่ำทำให้สามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำได้เป็นอย่างดี โดยที่จะไม่เกิดการแข็งตัวของไขและขัดขวางการไหลของน้ำมันจากถังเก็บน้ำมันเข้าสู่ห้องเครื่อง การวิเคราะห์หาปริมาณจุดวาบไฟจะแสดงถึงสารที่สามารถระเหยได้ง่ายในที่นี้คือปริมาณการตกค้างของแอลกอฮอล์ในน้ำมัน พบว่าเอทิลเอสเทอร์ทั้ง 2 ชนิดมีจุดวาบไฟสูงกว่าค่ามาตรฐานของจุดวาบไฟของน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ซึ่งจะแสดงถึงความปลอดภัยในการใช้งานและการเก็บรักษา การวิเคราะห์หาปริมาณน้ำเพื่อป้องกันโอกาสที่เมื่อนำน้ำมันไปใช้งานจะทำให้เกิดการกัดกร่อนในเครื่องยนต์ นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังมีความสามารถในการดูดน้ำได้เร็วกว่าน้ำมันดีเซล ดังนั้นเมื่อทำการสังเคราะห์แล้วจึงควรเก็บไว้ในภาชนะที่เหมาะสมและถ้าเกิดการปนเปื้อนของน้ำ น้ำมันจะมีลักษณะที่ขุ่นมากขึ้น

ตารางที่ 4.5 สมบัติของไบโอดีเซลประเภทเอทิลเอสเทอร์เปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิงตามข้อกำหนดของประเทศไทย

รายการทดสอบ	เอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันสบู่ดำ	เอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันเมล็ดยางพารา	น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว	มาตรฐานไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 °ซ (mm ² /วินาที)	6.840	6.542	1.8-4.1	3.5-5.0
ปริมาณน้ำ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.11	0.15	300 พีพีเอ็ม	รายงาน
ปริมาณโมโน ไค ไทรกลีเซอไรด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	> 0.20	> 0.20	-	ไม่สูงกว่า 0.20
ปริมาณกรีเซอรอลอิสระและกรีเซอรอลทั้งหมด (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	> 0.25	> 0.25	-	ไม่สูงกว่า 0.25
เถ้าซัลเฟต (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	<0.02	<0.02	-	ไม่สูงกว่า 0.02
ปริมาณความเป็นกรดรวม (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม)	1.14	2.57	-	ไม่สูงกว่า 0.50
จุดวาบไฟ แบบ P.M. °ซ	120	120	ไม่ต่ำกว่า 52	ไม่น้อยกว่า 120
จุดไหลเท °ซ	3	3	ไม่สูงกว่า 10	รายงาน

บรรณานุกรม

1. ธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม. 2551. “วิกฤตพลังงาน-โลกร้อน....ลดได้” ออนไลน์. เข้าถึงได้จาก <http://www.oknation.net/blog/print.php?id=302617> วันที่สืบค้น 18 สิงหาคม 2551.
2. นโยบายรัฐบาล.“นโยบายพลังงาน”. ออนไลน์. เข้าถึงได้จาก <http://eval.nrct.go.th/images/stories/report/appendix4.pdf>. วันที่สืบค้น 14 กันยายน 2555.
3. กระทรวงพลังงาน. กรมธุรกิจพลังงาน. 2551. “สถิติการจัดหาและการจัดจำหน่าย” ออนไลน์. เข้าถึงได้จาก http://www.doeb.go.th/information/infor_data.html. วันที่สืบค้น 14 กันยายน 2555
4. กระทรวงพลังงาน. กรมพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. 2551. ออนไลน์. เข้าถึงได้จาก http://www.dede.go.th/dede/images/stories/Biodiesel/B100_Producer_Jan_11.pdf. วันที่สืบค้น 12 กันยายน 2555.
5. Tapanes NCO, Aranda DAG, Carneiro de Mesquita JW, Antunes OAC. 2008. Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel*, 87: 2286-2295.
6. Oliveira JSD, Leite PM, Souza LBD, Mello VM, Silva EC, Rubim JC, Meneghetti SMP, Suarez PAZ. 2009. Characteristics and composition of *Jatropha curcas gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production. *Biomass Bioenergy*, 33 : 449-453.
7. Lu H, Liu Y, Zhou H, Yang Y, Chen M, Liang B. 2009. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. *Comput Chem Eng*, 33 : 1091-1096.
8. Koh MY, Ghazi TIM. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. 2011. *Renew Sustain Energy Rev*, 15 : 2240-2251.
9. Nakpong P, Wootthikanokkhan S. 2010. Optimization of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil via alkali-catalyzed methanolysis. *J Sustain Energy Environ*, 1 : 105-9.
10. วิทยา ปั่นสุวรรณ และสุชนันต์ สุทธิผลไพบุลย์. น้ำมันเมล็ดยางพารา อีกหนึ่งทางเลือกพลังงานทดแทนตัวใหม่ เทคโนโลยีชาวบ้าน ปีที่ 19 ฉบับที่ 415.
11. Marjanović AV, Stamenković OS, Todorović ZB, Lazić ML, Veljković VB. 2010. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel*, 89 : 665-671.
12. Lee D-W, Park Y-M, Lee K-Y. 2009. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. *Catalysis Surveys from Asia*, 13 : 63-77.

บรรณานุกรม (ต่อ)

13. Zabeti M, Wan Daud, WM. A, Aroua K. 2009. Acitivity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, 90 : 770-777.
14. Hu, S.; Wang, Y.; Han, H. 2010. Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*, 35 : 3627-3635.
15. Nakatani N, Takamori H, Takeda K, Sakugawa, H. 2008. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. *Bioresource Technology*, 100 : 1510-1513.
16. Viriya-empikul N, Krasae P, Puttasawat B, Yoosuk B, Chollacoop N, Faungnawakij K. 2009. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresource Technology*, 101: 3765-3767.
17. Birla A, Singh B, Upadhyay SN, Sharma YC. 2012. Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. *Bioresource Technology*, 106 : 95-100.
18. Boey, P.-L.; Maniam, G. P.; Hamid, S. A. 2009. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 100 : 6362-6368.
19. Meher LC, Kulkarni M G, Dalai A K, Naik SN. 2006. Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalysts. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108:389-397
20. เรืองวิทย์ สว่างแก้ว. 2547. “ การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ใน เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์ระดับนํ้าร่อน ” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
21. ศูนย์ส่งเสริมและพัฒนาอาชีพการเกษตร จังหวัดชัยนาท(จักรกลเกษตร). “สบูดำ” [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก aopdm01@doae.go.th/data/physicnut21.htm วันที่สืบค้น 27 กุมภาพันธ์ 2551
22. พิศมัย เจนวนิชปัญจกุล. 2524. “ การศึกษาสมบัติเบื้องต้นของน้ำมันเมล็ดสบู่ดำ ” *วิทยาศาสตร์* 35, 11 (พฤศจิกายน) : 820-823.
23. สุจินต์ แม้นเหมือน, ประพาส ร่มเย็น, และชัยโรจน์ ธรรมรัตน์. 2555. ใคร?...เปิดประตูยางพาราอีสาน. *วารสารยางพารา*, 33(4), 15-19.

บรรณานุกรม (ต่อ)

24. อารักษ์ จันทูมา. 2551. ยางพารากับภาวะโลกร้อน. น.ส.พ. กลสิกร, 81(2), 69-77.
25. สารานุกรมไทยสำหรับเยาวชน โดยพระราชประสงค์ในพระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัว เล่มที่ 3. เรื่องที่ 4
2556. “ยางพารา”. ออนไลน์ เข้าถึงได้จาก <http://kanchanapisek.or.th> วันที่สืบค้น 6 เมษายน 2557.
26. วิถีพีเดีย. 2554 “ยางพารา” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก <http://th.wikipedia.org/wiki> วันที่สืบค้น 11 กันยายน 2557.
27. สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ “ข้อมูลวิชาการยางพารา2553” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก <http://www.rubberthai.com/about/data.php> วันที่สืบค้น 11 กันยายน 2554
28. Tomes, D., Lakshmanan, P. and Songstad, D., 2011, Biofuels: Global Impact on Renewable Energy, Production Agriculture, and Technological Advancements.
29. ประชาสันติ ไตรยสุทธิ และคณะ 2550 การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดยางพาราด้วยวิธีทรานเอสเตอริฟิเคชันแบบ 2 ขั้นตอน การประชุมวิชาการเครือข่ายวิศวกรรมเครื่องกลแห่งประเทศไทยครั้งที่ 21 จังหวัดชลบุรี.
30. Bart, J.C.J., Palmeri, N. and Cavallaro, S. 2010. Biodiesel science and technology From soil to oil. n.p.: Woodhead.
31. Demirbas, A. 2008. Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines. London: Springer-Verlag London Limited.
32. Parkash, S. 2010. Petroleum fuels manufacturing handbook: including speciality products and sustainable manufacturing techniques. New York: McGraw-Hill.
33. สุพรรณิ ฉายะบุตรและคณะ. ม.ป.ป. การศึกษาความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่ใช้ในอุตสาหกรรม. สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร.
34. สุกกร บุญยืน. 2555. การสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งวิวิธพันธ์ชนิดใหม่และสร้างเครื่องต้นแบบในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันใช้แล้ว. รายงานการวิจัย ประจำปี 2555. สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
35. Marjanović DM,. et. al. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016; 56: 1387-1408.
36. Jutika, B., Deka, D. and Thakur, A.J. 2012. A Review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel product. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 : 904-910.
37. แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ. 2554. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: บริษัท ชวนพิมพ์ 50 จำกัด.

บรรณานุกรม (ต่อ)

38. Saifuddin, N. and Chua, K.H. 2004. Production of Ethyl Ester (Biodiesel) from used Frying Oil : Optimization of Tranesterification Process Using Microwave Irradiation. **Malaysian Journal of Chemistry**, 6:77-82.
39. Zhu H, Wu Z, Chen Y, Zhang P, Duan S, Liu X, Mao Z. 2006. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. **Chinese Journal of Catalysis**, 27: 391-396.
40. Encinar JM, Gonzalez JF, Rodriguez A. 2007. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Process Technol**, 88 : 513-522.
41. Oliveira LS, Franca AS, Camargos RSS, Ferraz VP. 2007. Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production. **Bioresour Technol**, 99 : 3244-3250.
42. Boey P-L, Ganesan S, Maniam GP, Khairuddean M. 2011. Catalyst derived from waste sources in the production of biodiesel using waste cooking oil. **Catalysis Today**, 109:117-121.
43. Kaur, N., Ali, A. 2011. Lithium ion impregnated calcium oxide as nano catalyst for the biodiesel production from karanja and jatropha oils. **Renewable Energy**, 35: 2866-2871.
44. Jairam S, Kolar P, Sharma-Shivappa, R, Osborne JA, Davis JP. 2012. KI-impregnated oyster shell as a solid catalyst for soybean oil transesterification. **Bioresource Technology**, 104 : 329-335.
45. Viriya-empikul N, Krasae P, Nualpaeng W, Yoosuk B, Faunghawakij K. 2012. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. **Fuel**, 92: 239-244.
46. Ahmad, J., Yusup, S., Bokhari, A. Nik, R. and Kamil, M. 2014. Study of fuel properties of rubber seed oil based biodiesel. **Energy Conversion and Manangement**, 78:266-275.
47. Mohamed, M., Rashidi, N. A., Yusup, S., Teong, L.K., Rashid, U. and Al, R.M. 2012. Effects of experimental variables on conversion of cockle shell to calcium oxide using thermal gravimetric analysis. **Journal of Cleaner Production**, 37:394-397.

บรรณานุกรม (ต่อ)

48. Kaur, N., Ali, A. 2014. Ethanolysis of waste cottonseed oil over lithium impregnated calcium oxide: Kinetics and reusability studies. **Renewable Energy**, 63: 272-279.
49. Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S. and Hidaka, J. 2008. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, 87: 2798-2806.
50. Sharma, Y.C., Singh, B. and Korstad, J. n.d. Application of an Efficient Nonconventional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis from Pongamia pinnata Oil. *energy&fuels* article.
51. Patil, P., Deng, S., Rhodes, J.L., and Lammers, P.J. 2010. Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulphate and supercritical methanol processes. **Fuel**, 89:360-364.
52. Wootthikanokkhan, S., Mutchika, S. and Phontee, A. (2011). Removal of free fatty acid in crude *Jatropha Curcas* oil using ferric sulphate for biodiesel production, *Suranaree J. Sci. Technol.*, 18: 229-237.
53. Santoso, H., Iryanto, Ingrid, M. 2014. Effect of Temperature, Pressure, Preheating Time and Pressing Time on Rubber Seed Oil Extraction Using Hydraulic Press. *Procedia Chemistry*, 9: 248-256.
54. Meher, L.C., Kulkarni, M.G., Dalai, A.K. and Naik, S.N. 2006. Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalysts. *Eur. J. lipid Sci. Technol*, 108: 389-397.
55. Watcharathamrongkul, K. Jongsomjit, J. and Phisalaphong M. 2010. Calcium oxide based catalysts for ethanolysis of soybean oil. *Songklanakarin J Sci. Technol.* 32: 627-634.
56. Kaur, N., Ali, A. 2014. Kinetics and reusability of Zr/CaO as heterogenous catalyst for the ethanolysis and methanolysis by *Jatropha crucas* oil. *Fuel Processing Technology*. 119: 173-184.

ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระตามวิธีมาตรฐาน AOAC 940.28

ก.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 1 กรวยกรอง
- 2 ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มล.
- 3 บีเปต ขนาด 1 มล.
- 4 บีเปต ขนาด 10 มล.
- 5 ปีกเกอร์ ขนาด 100 มล.
- 6 บิวเรต ขนาด 50 มล.
- 7 หลอดหยดสาร
- 8 เครื่องชั่ง
- 9 เตาอบ

ก.2 สารเคมีและการเตรียม

- 1 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.25 โมลาร์

เตรียมโดยชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 5.0000 กรัม (บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน) นำมาละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับปริมาตรเป็น 500 มล. หาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต

- 2 สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต

ชั่งสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตประมาณ 15-20 กรัม (ซึ่งหยาบ) บดให้ละเอียดนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ซึ่ง 10.0000 กรัม(จดน้ำหนักละเอียด) นำมาละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร คำนวณความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตในหน่วยโมลาร์

- 3 สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน

เตรียมโดยชั่งฟีนอล์ฟทาลีนของแข็งหนัก 1 กรัม ละลายในเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 95 แล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มล.

ก.3 วิธีการทดลอง

1 การไทเทรตเพื่อหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

1.1 ปิเปตสารละลายมาตรฐาน KHP 40 มล.ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มล. หยดฟีนอล์ฟทาลีน 3 หยด

1.2 ไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่จัดเตรียมได้สารละลายสีชมพูอ่อนอย่างถาวร

1.3 คำนวณความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในหน่วยโมลาร์ ได้เท่ากับ 0.2504 โมลาร์

2 การไทเทรตเพื่อหาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันตัวอย่าง

2.1 ชั่งตัวอย่างน้ำมันด้วยเครื่องชั่งละเอียด 7.05 กรัม (บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน) ใส่ในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มล.

2.2 ตวงเอทานอล 50 มล. มาทำให้เป็นกลางโดยการเติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน 2 มล. และหยดโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ลงไปจนสารละลายเป็นสีชมพูอ่อนจางๆอย่างถาวร

2.3 เติสารละลายข้อ 2.3 ลงในตัวอย่างน้ำมันที่ซึ่งเตรียมไว้ในข้อ 2.1

2.4 ไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่เตรียมในข้อ 1 โดยให้เขย่าแรงๆ ในระหว่างที่ทำการไทเทรต จนปรากฏเป็นสีชมพูอย่างถาวร อยู่ยาวนานกว่า 1 นาที (การมองสีจะค่อนข้างยากเพราะน้ำมันเมสตีลยางพารามีสีน้ำตาลเข้ม)

2.5 ทำการไทเทรตตัวอย่างเดียวกันซ้ำอีก 1 ครั้ง

ก.4 การคำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระในตัวอย่าง

ก.4.1 รายงานปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมสตีลยางพาราและรายงานผลในรูปร้อยละของกรดไขมันอิสระ โดยจากตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันพบว่าในน้ำมันเมสตีลยางพารามีปริมาณกรดลิโนเลอิกสูงสุดดังนั้นในการคำนวณจึงใช้มวลเชิงโมเลกุลของกรดลิโนเลอิกเป็นตัวแทน มวลเชิงโมเลกุลของกรดลิโนเลอิก = 280.45 กรัม/โมล

หลักการคำนวณ

$$\text{จำนวนโมลของ } \text{OH}^- = \text{จำนวนโมลของ } \text{H}^+$$

$$\text{น้ำหนักของกรดไขมันอิสระ} = \text{จำนวนโมลของ } \text{H}^+ \times \text{มวลโมเลกุลของกรดลิโนเลอิก}$$

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ} = \frac{\text{น้ำหนักของกรดไขมันอิสระ}}{\text{น้ำหนักของตัวอย่าง}} \times 100$$

น้ำหนักของตัวอย่าง

ตัวอย่างการคำนวณ

น้ำหนักตัวอย่างน้ำมัน ครั้งที่ 1 = 7.0124 กรัม

ครั้งที่ 2 = 7.0146 กรัม

ความเข้มข้นของ NaOH = 0.2504 โมลาร์

ครั้งที่ 1 ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต = 29.00 มล.

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ } H^+ &= \frac{0.2504}{1000} \times 29.00 \\ &= 7.26 \times 10^{-3} \text{ โมล} \end{aligned}$$

น้ำหนักของกรดไขมันอิสระในน้ำมันตัวอย่าง = $7.26 \times 10^{-3} \times 280.45$

$$= 2.0360 \text{ กรัม}$$

ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ

$$= \frac{2.0360 \text{ กรัม}}{7.0146} \times 100$$

$$= 29.0$$

ครั้งที่ 2 ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต = 29.05 มล.

$$\text{จำนวนโมลของ } H^+ = \frac{0.2504}{1000} \times 29.05$$

$$= 7.27 \times 10^{-3} \text{ โมล}$$

น้ำหนักของกรดไขมันอิสระในน้ำมันตัวอย่าง

$$= 7.27 \times 10^{-3} \times 280.45$$

$$= 2.0388 \text{ กรัม}$$

ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ

$$= \frac{2.0388 \text{ กรัม}}{7.0146} \times 100$$

$$= 29.0$$

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระโดยเฉลี่ย} = \frac{29.0 + 29.0}{2} = 29.0$$

ก.4.2 รายงานปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันสุบุดำและรายงานผลในรูปร้อยละของกรดไขมันอิสระ โดยจากตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์หองค์ประกอบของกรดไขมันพบว่าในน้ำมันสุบุดำมีปริมาณกรดโอเลอิกสูงสุด ดังนั้นในการคำนวณจึงใช้มวลเชิงโมเลกุลของกรดโอเลอิกเป็นตัวแทน มวลเชิงโมเลกุลของกรดโอเลอิก = 282.46 กรัม/โมล

หลักการคำนวณ

$$\text{จำนวนโมลของ OH}^- = \text{จำนวนโมลของ H}^+$$

$$\text{น้ำหนักของกรดไขมันอิสระ} = \text{จำนวนโมลของ H}^+ \times \text{มวลโมเลกุลของกรดโอเลอิก}$$

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ} = \frac{\text{น้ำหนักของกรดไขมันอิสระ}}{\text{น้ำหนักของตัวอย่าง}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ

$$\text{น้ำหนักตัวอย่างน้ำมัน ครั้งที่ 1} = 7.0118 \text{ กรัม}$$

$$\text{ครั้งที่ 2} = 7.0198 \text{ กรัม}$$

$$\text{ความเข้มข้นของ NaOH} = 0.2504 \text{ โมลาร์}$$

$$\text{ครั้งที่ 1 ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต} = 16.00 \text{ มล.}$$

$$\text{จำนวนโมล ของ H}^+ = \frac{0.2504}{1000} \times 16.0$$

$$= 4.0064 \times 10^{-3} \text{ โมล}$$

$$\text{น้ำหนักของกรดไขมันอิสระในน้ำมันตัวอย่าง} = 4.0064 \times 10^{-3} \times 282.46$$

$$= 1.1316 \text{ กรัม}$$

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ} = \frac{1.1316 \text{ กรัม}}{7.0118} \times 100$$

$$= 16.1$$

$$= 16.1$$

$$\text{ครั้งที่ 2 ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต} = 16.05 \text{ มล.}$$

$$\text{จำนวนโมล ของ H}^+ = \frac{0.2504}{1000} \times 16.05$$

$$= 4.0189 \times 10^{-3} \text{ โมล}$$

$$\text{น้ำหนักของกรดไขมันอิสระในน้ำมันตัวอย่าง} = 4.0189 \times 10^{-3} \times 282.46$$

$$= 1.1351 \text{ กรัม}$$

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ} = \frac{1.1351 \text{ กรัม}}{7.0198} \times 100$$

7.0198

= 16.1

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระโดยเฉลี่ย} = \frac{16.1 + 16.1}{2} = 16.1$$



ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมัน

ข.1.1 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมล็ดยางพารา

การคำนวณปริมาณเอทานอลที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อกรดไขมันอิสระที่ 17:1

จากตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันพบว่าในน้ำมันเมล็ดยางพารามีปริมาณกรดลิโนเลอิกสูงสุดดังนั้นในการคำนวณจึงใช้มวลเชิงโมเลกุลของกรดลิโนเลอิกเป็นตัวแทนในการคำนวณ มวลเชิงโมเลกุลของกรดลิโนเลอิก = 280.45 กรัม/โมล

ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ใช้ในงานวิจัยเริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 29.0 โดยน้ำหนัก ในการทำปฏิกิริยาใช้น้ำมันเมล็ดยางพาราปริมาณ 200 กรัม

$$\text{ดังนั้นจำนวนโมลของกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมล็ดยางพาราเริ่มต้น} = \frac{200 \times 0.290}{280.45} = 0.2068 \text{ โมล}$$

1 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณเอทานอลที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อกรดไขมันอิสระ = 17:1

กรดไขมันอิสระ 1 โมล ใช้เอทานอล = 17 โมล $\times$ 46.07 กรัม/โมล

กรดไขมันอิสระ 0.2068 โมล ใช้เอทานอล = $17 \times 46.07 \times 0.2068$
= 161.9636 กรัม

ความหนาแน่นของเอทานอล = 0.79 กรัม/มล.

$$\text{ดังนั้นปริมาณของเอทานอล} = \frac{161.9636}{0.79} = 205.0 \text{ มล.}$$

2 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพอริกซัลเฟต

ตัวเร่งปฏิกิริยาเพอริกซัลเฟตร้อยละ 3.0 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

น้ำมันหนัก 97.0 กรัม ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพอริกซัลเฟต 3.0 กรัม

$$\begin{aligned} \text{น้ำมันหนัก 200 กรัม ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพอริกซัลเฟต} &= \frac{200 \times 3.0}{97.0} \\ &= 6.19 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จากตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันพบว่าในน้ำมันสบู่ด้ามีปริมาณกรดโอเลอิกสูงสุดดังนั้นในการคำนวณจึงใช้มวลเชิงโมเลกุลของกรดโอเลอิกเป็นตัวแทนในการคำนวณมวลเชิงโมเลกุลของกรดโอเลอิก = 282.46 กรัม/โมล

ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันสบู่ด้าที่ใช้ในงานวิจัยเริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 16.1 โดยน้ำหนัก ในการทำปฏิกิริยาใช้น้ำมันสบู่ด้าปริมาณ 200 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นจำนวนโมลของกรดไขมันอิสระในน้ำมันสบู่ด้าเริ่มต้น} &= \frac{200 \times 0.161}{282.46} \\ &= 0.1140 \text{ โมล} \end{aligned}$$

1 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณเอทานอลที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

$$\text{ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อกรดไขมันอิสระ} = 17:1$$

$$\text{กรดไขมันอิสระ 1 โมล ใช้เอทานอล} = 17 \text{ โมล} \times 46.07$$

กรัม/โมล

$$\begin{aligned} \text{กรดไขมันอิสระ 0.1140 โมล ใช้เอทานอล} &= 17 \times 46.07 \times 0.1140 \\ &= 89.2836 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{ความหนาแน่นของเอทานอล} = 0.79 \text{ กรัม/มล.}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นปริมาณของเอทานอล} &= \frac{89.2836}{0.79} \\ &= 113.0 \text{ มล.} \end{aligned}$$

2 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพอริกซัลเฟต

ตัวเร่งปฏิกิริยาเพอริกซัลเฟตร้อยละ 3.0 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

น้ำมันหนัก 97.0 กรัม ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพอริกซัลเฟต 3.0 กรัม

$$\begin{aligned} \text{น้ำมันหนัก 200 กรัม ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพอริกซัลเฟต} &= \frac{200 \times 3.0}{97.0} \\ &= 6.19 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ภาคผนวก ค
การคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมัน

ตารางที่ ค-1 การคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันเมธิลดียงพารา

ชนิดของกรดไขมัน	น้ำหนักโมเลกุล (กรัม/โมล)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	สัดส่วนโดยน้ำหนัก
กรดไมริสติก	228.37	0.08	0.18
กรดพาล์มติก	256.42	8.77	22.48
กรดพาล์มโตเลอิก	254.41	0.25	0.64
กรดสเตียริก	284.48	7.87	22.38
กรดโอเลอิก	282.46	25.74	72.70
กรดลิโนลิก	280.45	41.94	117.63
กรดไอโค	310.51	0.16	0.50
กรดอะราซดิก	312.53	0.28	0.88
กรดลิโนลินิก	278.43	14.79	41.17
กรดปีฮีนิก	340.58	0.06	0.21
ลิโนซีลลิก	368.63	0.06	0.22
น้ำหนักโมเลกุลกรดไขมันเฉลี่ย (กรัม/โมล)			278.99
น้ำหนักโมเลกุลกรดไขมันที่หักน้ำหนักของ OH			261.98
น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ			875.02
น้ำมันเมธิลดียงพารา			$=(261.98 \times 3) + 89.08$

ตารางที่ ค-2 การคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันสบู่ดำ

ชนิดของกรดไขมัน	น้ำหนักโมเลกุล (กรัม/โมล)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	สัดส่วนโดยน้ำหนัก
กรดไมริสติก	228.37	0.07	0.16
กรดพาล์มติก	256.42	14.13	36.47
กรดพาล์มโตเลอิก	254.41	0.66	1.69
กรดสเตียริก	284.48	6.64	19.01
กรดโอเลอิก	282.46	44.99	127.90
กรดลิโนลลิก	280.45	32.4	91.45
กรดโอโค	310.51	0.06	0.19
กรดอะราซิดิก	312.53	0.19	0.60
กรดลิโนลินิก	278.43	0.17	0.48
ลิโนซีลลิก	368.63	0.05	0.19
น้ำหนักโมเลกุลกรดไขมันเฉลี่ย (กรัม/โมล)			278.12
น้ำหนักโมเลกุลกรดไขมันที่หักน้ำหนักของ OH			261.11
น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ			
น้ำมันเมล็ดยางพารา	$= (261.11 \times 3) + 89.08$		872.42

ภาคผนวก ง

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชัน

ง1 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณเอทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างระหว่างเอทานอลกับน้ำมัน

ปริมาณเอทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างระหว่างเอทานอลกับน้ำมันเมล็ดยางพารา เท่ากับ 12:1

$$\begin{aligned} \text{น้ำมันเมล็ดยางพารา } 875.02 \text{ กรัม ใช้ปริมาณเอทานอล } & 46.07 \times 12 \text{ กรัม} \\ \text{น้ำมันเมล็ดยางพารา } 15.0 \text{ กรัม ใช้ปริมาณเอทานอล } & \frac{46.07 \times 12 \times 15}{875.02} \text{ กรัม} \\ & = 9.48 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร } \text{ความหนาแน่น} &= \frac{m}{v} = 0.79 \text{ กรัม/มิลลิลิตร} \\ \therefore \text{ปริมาณเอทานอลที่ใช้} &= \frac{9.48}{0.79} \\ &= 12.0 \text{ มิลลิลิตร} \end{aligned}$$

ปริมาณเอทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างระหว่างเอทานอลกับน้ำมันสุปุดำ เท่ากับ 12:1

$$\begin{aligned} \text{น้ำมันสุปุดำ } 872.42 \text{ กรัม ใช้ปริมาณเอทานอล } & 46.07 \times 12 \text{ กรัม} \\ \text{น้ำมันสุปุดำ } 15.0 \text{ กรัม ใช้ปริมาณเอทานอล } & \frac{46.07 \times 12 \times 15}{872.42} \text{ กรัม} \\ & = 9.51 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร } \text{ความหนาแน่น} &= \frac{m}{v} = 0.79 \text{ กรัม/มิลลิลิตร} \\ \therefore \text{ปริมาณเอทานอลที่ใช้} &= \frac{9.51}{0.79} \\ &= 12.0 \text{ มิลลิลิตร} \end{aligned}$$

หมายเหตุ ที่อัตราส่วนอื่นใช้วิธีการคำนวณเหมือนกัน

ง2 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้ปริมาณน้ำมันเริ่มต้น 15.0 กรัม

$$\text{น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก} = \frac{3 \times 15}{97} = 0.46 \text{ กรัม}$$

ภาคผนวก จ

ผลของปริมาณเอสเทอร์จากการทำปฏิกิริยาที่ภาวะต่างๆ

ตารางที่ จ 7-1 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

เวลา (ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิล เอสเทอร์	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย(ร้อยละ โดยน้ำหนัก)	
1	77.1	78.04	77.6	0.7
2	80.2	78.07	79.1	1.5
3	83.1	80.25	81.7	2.0
4	85.2	82.6	83.9	1.8
5	85.6	83.58	84.6	1.4

ตารางที่ ๗ 7-2 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำที่ 12:1 เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

เวลา (ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิล เอสเทอร์ เฉลี่ย(ร้อยละ โดยน้ำหนัก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	79.3	78.3	78.8	0.7
2	77.4	77.9	77.7	0.4
3	81.6	81.9	81.8	0.2
4	83.4	82.4	82.9	0.7
5	83.4	82.5	83.0	0.7

ตารางที่ ๗ 7-3 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำที่ 15:1 เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

เวลา (ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิล เอสเทอร์ เฉลี่ย(ร้อยละ โดยน้ำหนัก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	74.7	72.2	73.5	1.8
2	77.5	77.1	77.3	0.3
3	77.2	78.9	78.1	1.2
4	81.0	78.6	79.8	1.7
5	80.1	78.9	79.5	0.9

ตารางที่ จ 7-4 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำที่ 18:1 เมื่อทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

เวลา (ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิล เอสเทอร์ เฉลี่ย(ร้อยละ โดยน้ำหนัก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	73.7	72.2	73.0	1.1
2	75.3	75.9	75.6	0.4
3	82.1	80.8	81.5	0.9
4	81.2	80.5	80.8	0.5
5	80.2	78.8	79.5	1.0

ตารางที่ จ 7-5 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

เวลา (ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิล เอสเทอร์เฉลี่ย (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	60.1	65.8	63.0	4.0
2	72.3	73.5	72.9	0.8
3	75.4	73.4	74.4	1.4
4	78.8	78.7	78.8	0.1
5	80.3	82.9	81.6	1.8

ตารางที่ จ 7-6 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ 12:1 เมื่อทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

เวลา (ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิล เอสเทอร์เฉลี่ย (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	57.8	59.1	58.5	0.9
2	60.5	63.0	61.8	1.8
3	69.8	67.0	68.4	2.0
4	79.1	79.9	79.5	0.6
5	81.3	82.7	82.0	1.0

ตารางที่ จ 7-7 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ 15:1 เมื่อทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

เวลา (ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิล เอสเทอร์เฉลี่ย (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	66.6	64.7	65.7	1.3
2	74.8	66.9	70.9	5.6
3	70.6	71.9	71.3	0.9
4	76.5	78.6	77.6	1.5
5	74.2	80.5	77.4	4.5

ตารางที่ จ 7-8 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ 18:1 เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

เวลา (ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิล เอสเทอร์เฉลี่ย (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	40.9	44	42.4	2.2
2	42.2	44.6	43.4	1.7
3	48.6	47.0	47.8	1.1
4	50.8	47.4	49.1	2.4
5	60.4	57.7	59.0	1.9

ตารางที่ ฉ 7-9 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนักอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง

เวลา (ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิลเอส เทอร์เฉลี่ย(ร้อย ละโดยน้ำหนัก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	38.8	41.7	40.3	2.1
2	52.1	49.0	50.6	2.2
3	60.8	57.2	59.0	2.5
4	66.1	66.7	66.4	0.4
5	75.1	75.1	75.1	0.0

ตารางที่ จ 7-10 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดย น้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันสุบุดำที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง

เวลา (ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิลเอส เทอร์เฉลี่ย(ร้อยละ โดยน้ำหนัก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	77.1	78.04	77.6	0.7
2	80.2	78.07	79.1	1.5
3	83.1	80.25	81.7	2.0
4	85.2	82.6	83.9	1.8
5	85.6	83.58	84.6	1.4

ตารางที่ จ 7-11 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดย น้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันสุบุดำที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง

เวลา (ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิลเอส เทอร์เฉลี่ย(ร้อยละ โดยน้ำหนัก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	77	78.1	77.6	0.8
2	79.3	80.0	79.7	0.5
3	83.5	82.0	82.8	1.1
4	85.6	87.4	86.5	1.3
5	89.2	90.9	90.1	1.2

ตารางที่ ๗-12 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดย น้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง

เวลา(ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิลเอส เทอร์เฉลี่ย(ร้อยละ โดยน้ำหนัก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	42.5	43.4	43.0	0.6
2	60.7	62.5	61.6	1.3
3	65.2	67.3	66.3	1.5
4	67.3	68.8	68.1	1.1
5	75.4	72.5	74.0	2.1

ตารางที่ ๗-13 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดย น้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง

เวลา(ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิลเอส เทอร์เฉลี่ย(ร้อยละ โดยน้ำหนัก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	60.1	65.8	63.0	4.0
2	72.3	73.5	72.9	0.8
3	75.4	73.4	74.4	1.4
4	78.8	78.7	78.8	0.1
5	80.3	82.9	81.6	1.8

ตารางที่ ๗ 7-14 ผลปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดย น้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ 9:1 เมื่อทำปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 75 ° ซ เวลา 1-5 ชั่วโมง

เวลา(ชม)	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณเอทิลเอส เทอร์เฉลี่ย(ร้อยละ โดยน้ำหนัก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	71.1	68.0	69.6	2.2
2	73.0	73.1	73.1	0.1
3	73.6	75.5	74.5	1.4
4	81.0	81.7	81.4	0.4
5	85.6	85.6	85.6	0.0



CreTech2016

Proceeding



PMPLANNERS

4th International Conference on Creative Technology

August 24 – 26, 2016

www.utkcretech.org/2016/

UTK
RAJAMANGALA
KRUNGTHAP

For More Information
Rajamangala University of Technology Krungthep
Tel. +(66) 2287 9600 ext 1177
Fax +(66) 2287 9684

Synthesis of the ethyl ester biodiesel from rubber seed oil and *Jatropha curcas* oil by using heterogeneous catalyst from *Anadara granosa* shell

Sasiwimol Wootthikanokkhan^{1/} Chatchawan Sookman^{2/} Thanaporn Chuen-Im³

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology,
 Rajamangala University of Technology Krungthep,
 Bangkok, Thailand

sasiwimol.w@rmutk.ac.th

²Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
 Rajamangala University of Technology Krungthep,
 Bangkok, Thailand

chatchawan.s@rmutk.ac.th

³Department of Microbiology, Faculty of Science, Silpakorn University,
 Nakorn Pathom, Thailand
 suy85@hotmail.co.uk

ABSTRACT

This research was to study ethyl ester synthesis from non-edible oils, rubber seed and *Jatropha curcas* oils. Prior to subject to transesterification, high free fatty acid containing in both oils were reduced through esterification reaction. Preparation of catalyst used for ethyl ester production started by calcination of waste *Anadara granosa* shell at 1000 °C before impregnation with LiNO₃ at 1.75 %w/w of Li concentration. The parameters studied to optimize the condition for transesterification included molar ratio of ethanol to oil (9:1-18:1), the catalyst amount (2-4 %w/w), temperature (55-75°C), reaction time (1-5 h). The results indicated that the prepared catalyst could be used in synthesis of ethyl ester biodiesel, and the optimized condition for both oils was the ethanol to oil molar ratio at 9:1, the catalyst amount at 4 % w/w, the reaction temperature at 75°C, and the reaction time at 5 h. This yielded ethyl ester when utilized rubber seed oil and *Jatropha curcas* oil as raw material at 90.1 %w/w and 85.6 %w/w, respectively.

KEYWORDS

Ethyl ester; rubber seed oil; *Jatropha curcas* oil; *Anadara granosa* shell.

INTRODUCTION

Presently, rubber seed oil and *Jatropha curcas* oil are considered, in particular Thailand and Asian countries, as important raw materials for renewable energy. In biodiesel production, calcium oxide (CaO) is widely used as a catalyst because of its highly reactivity, availability, and low toxicity [2]. Furthermore, CaO can be prepared from calcination of waste materials e.g. shells at high temperature [4]. Meher et al. reported that reactivity of CaO will be increased when impregnated with lithium (Li),

and can be used for catalysis of oil with > 1 % w/w high free fatty acid (FFA) [1, 3]. Thus it is suitable for non-edible oils which usually contain high free fatty acid. The aim of this research was to determine utilization and efficiency of waste shells as a catalyst in ethyl ester biodiesel synthesis.

MATERIALS AND METHODS

Raw Materials and Chemicals

The rubber seeds were purchased from rubber plantation from the North-East region of Thailand. The *Jatropha curcas* oil was purchased from Thai Jatropha Co., Ltd., Pathum Thani Province. The *Anadara granosa* shells were obtained from a local market. All chemicals were of analytical grade.

Catalyst Preparation

For CaO preparation, the *Anadara granosa* shells were cleaned and air dried. The mashed shell was then, calcined at 1000 °C for 2 h prior to perform XRD analysis. Wet impregnation of CaO was carried out by mixing calcined *Anadara granosa* shell CaO with LiNO₃ solution, containing 1.75%w/w Li, and stirring for 2 h continuously before drying again at 100°C for 24 h [1].

Transesterification Reaction

All experiments were carried out in a reflux system. The reaction was started by mixing a desired amount of catalyst and ethanol in a three-necked flask. The reaction was heated while stirring (700 rpm). When the desired temperature reached, 15 g of oil was added and allowed the reaction continuing until reaching the reaction time. The mixture was kept in a separatory funnel overnight to allow complete separation between catalyst and ethyl ester

layers. On the next day, the mixture was filtered to separate the catalyst before heat at 100°C to evaporate ethanol from the ester layer, while the glycerol was collected at the bottom of the flask. Quantification of the ethyl ester was determined by EN 14103 standard method.

RESULTS AND DISCUSSION

Properties of Crude Oil

Table 1 illustrates the chemical and physical properties of the crude oil investigated by standard methods.

Properties	Jatropha curcas oil	Rubber seed oil
Viscosity, cSt	35.18	30.11
Water content, % w/w	0.23	0.21
Free fatty acid content, % w/w	16.1 (as oleic acid)	29.0 (as linoleic acid)

Table 1. Chemical and physical properties of crude oils

Characterization of CaO

Figure 1 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns from *Anadara granosa* shell samples after calcination confirming that the transformation of CaCO_3 in shells into CaO was completed.

Effect of Variables on Transesterification

Determination of the effect of ethanol/oil molar ratio on the reaction revealed that at 9:1 and 12:1 molar ratios, the reaction yields were almost the same. Besides, the ester amounts from both ratios trended to be increased when the reaction time was longer, and stable at 5 h reaction time. Compared with 9:1 and 12:1 molar ratios, using 15:1 and 18:1 molar ratios gave lower amounts of ethyl ester.

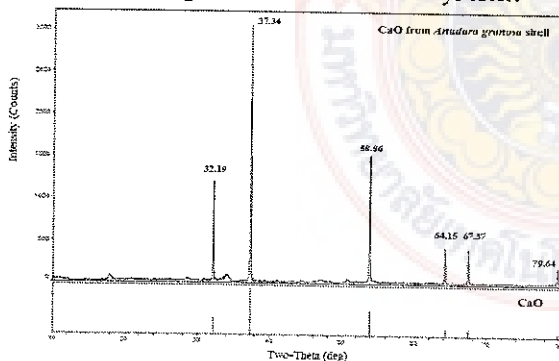


Figure 1: XRD patterns of CaO and *Anadara granosa* shells after being calcined at 1000 °C for 2 h.

Importantly, increasing catalyst amount from 2 to 4% w/w resulted in higher yield. The increased ethyl ester amounts were observed from 74.0 to 85.6 %w/w and from 75.1 to 90.1 %w/w for rubber seed oil and *Jatropha curcas* oil, respectively, at the reaction condition of 9:1 ethanol/oil molar ratio, reaction time at 5 h, and 75°C. It should be noted that no separation of glycerol was seen when using the same reaction condition but without catalyst addition. Finally, the effect of temperature on the ethyl ester synthesis was examined by comparing the yield between 2 reaction temperatures, 55 and 65°C at the reaction time of 5 h. For both rubber seed oil and *Jatropha curcas* oil increasing of ethyl ester, for about 60-70 %w/w was obtained from both reaction temperatures. One explanation is that when reaction temperature was higher, decreasing of oil viscosity occurred. This led into increasing of interaction between catalyst and oil, thereby higher reactivity.

CONCLUSION

The results from this study indicated that Li/CaO from *Anadara granosa* shells can be potentially used to prepare a high reactive catalyst for ethyl ester synthesis. From the results, it was found that the optimal condition for the highest yield for both oils is reaction time at 5 h., molar ratio of ethanol to oil at 9:1, and temperature at 75°C.

ACKNOWLEDGMENT

This research was supported by a grant from Rajamangala University of Technology Krungthep.

REFERENCES

1. Kaur, M., Ali, A. Lithium ion impregnated calcium oxide as nano catalyst for the biodiesel production from karanja and jatropha oils. *Renewable Energy* 36 (2011), 2866-2871.
2. Lee, D-W, Park, Y-M, Lee, K-Y. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. *Catalysis Surveys from Asia* 13(2009), 63-77.
3. Meher, L.C., Kulkarni, M. G., Dalai, A. K., Naik, S.N. Transesterification of karanja oil by solid basic catalysts. *European Journal of Lipid Science and Technology* 108 (2006), 389-397.
4. Zabeti, M., Wan Daud, WM. A., Aroua, K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology* 90(2009), 770-777.