



## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1. แนวคิดและทฤษฎี

เชื้อเพลิงเหลวที่รู้จักกันดี และมีการใช้งานอย่างกว้างขวาง ในปัจจุบันได้จากปิโตรเลียม ซึ่งสูงขึ้นมาจากใต้ดิน และนำมาผ่านกระบวนการกลั่นโดยใช้ความดันและความร้อนสูง ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ออกมา เช่น แก๊สปิโตรเลียมเหลว น้ำมันเบนซิน น้ำมันก๊าด น้ำมันเครื่องบิน น้ำมันดีเซล น้ำมันเตา และยางมะตอย เป็นต้น นอกจากนี้ใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงแล้วยังเป็นวัตถุดิบที่ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีด้วย ในอัตราการบริโภคปิโตรเลียมของโลก นักธรณีวิทยาคาดการณ์ว่า หากไม่มีการสำรวจเพิ่มเติม พลังงานฟอสซิลสำรองของโลกที่มีอยู่อย่างจำกัด ก็จะหมดลงไปไปอีกไม่กี่สิบปีข้างหน้า ในขณะที่ปริมาณสำรองของปิโตรเลียมกำลังลดลงอย่างรวดเร็ว แต่ความต้องการของมนุษย์กลับเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ทำให้ทั่วโลกต่างค้นหาพลังงานที่จะสามารถนำมาใช้ทดแทนปิโตรเลียมได้

เชื้อเพลิงจากชีวมวลโดยเฉพาะน้ำมันจากพืชหรือไขมันสัตว์ เป็นเชื้อเพลิงที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานไม่รู้หมด ผลิตขึ้นใหม่ได้จากการสังเคราะห์แสงได้ โดยน้ำมันที่ได้จากพืช น้ำมันและจากสัตว์นั้น ส่วนใหญ่เป็นน้ำมันที่นำมาบริโภค เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันงา น้ำมันหมู เป็นต้น แต่ก็มีพืชน้ำมันบางชนิดที่ไม่สามารถนำมาบริโภคได้ เช่น น้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ น้ำมันจากเมล็ดละหุ่ง เพราะว่ามีสารพิษปนอยู่ ซึ่งน้ำมันจากพืชเหล่านี้ล้วนสามารถนำมาผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ได้ทั้งสิ้น แต่เนื่องจากการใช้งานโดยตรงประสบปัญหาเนื่องจากสมบัติของน้ำมันจากพืชไม่เหมาะสมกับเครื่องยนต์ดีเซล

ในปัจจุบันหลายประเทศทั่วโลกได้พัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันขึ้น ทั้งขนาดการผลิตเพื่อใช้กันเองในครอบครัว และการผลิตในระดับโรงงานต้นแบบ จนถึงระดับที่ผลิตเพื่อจำหน่ายเป็นอุตสาหกรรม โดยเฉพาะในสหภาพยุโรปและสหรัฐอเมริกา มีการผลิตและจำหน่ายซึ่งได้รับการยอมรับจากอุตสาหกรรมผู้ผลิตรถยนต์และผู้ค้าน้ำมันสหภาพยุโรปได้กำหนดมาตรฐานไบโอดีเซล DIN EN 14214 และประเทศเยอรมนีได้กำหนดมาตรฐาน DIN E 51606 เพื่อใช้เป็นมาตรฐานไบโอดีเซล ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ ประเทศสหรัฐอเมริกาได้ประกาศใช้มาตรฐาน ASTM ไบโอดีเซลฉบับชั่วคราว หรือ ASTM PS 121-99 มาตั้งแต่ปี พ.ศ. 2542 และเมื่อเดือนธันวาคม พ.ศ. 2544 สหรัฐอเมริกาได้ประกาศใช้มาตรฐาน ASTM D6751 เป็นมาตรฐานการซื้อขายไบโอดีเซลที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงในสหรัฐอเมริกา ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.1 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน DIN EN 14214 ของสหภาพยุโรป  
[คณะกรรมการพลังงาน, 2545]

คุณสมบัติ	หน่วย	เกณฑ์		กรรมวิธีการทดสอบ
		ต่ำสุด	สูงสุด	
ปริมาณเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	96.5	-	pr EN 14103
ความหนาแน่นที่ 15 <sup>0</sup> ซ	กก./ลบ.ม.	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
ค่าความหนืด ที่ 40 <sup>0</sup> ซ	มม./วินาที	3.5	5.0	EN ISO 3104
จุดวาบไฟ	<sup>0</sup> ซ	120		ISO/CD 3679
ปริมาณกำมะถัน	มก./กก.		10	
ปริมาณคาร์บอนตกค้าง (ที่ร้อยละ 10ของการกลั่น)	ร้อยละโดยน้ำหนัก		0.3	EN ISO 10370
ค่าซีเทน		51.0		EN ISO 5165
ปริมาณเถ้า	ร้อยละโดยน้ำหนัก		0.02	ISO 3987
ปริมาณน้ำ	มก./กก.		500	EN ISO 12937
ปริมาณสารแปลกปลอม	มก./กก.		24	EN12662
การกัดกร่อนทองแดง (3 ซม. ที่ 50 <sup>0</sup> ซ)	เกณฑ์ตรวจสอบ	1		EN ISO 1260
ความเสถียรที่ 110 <sup>0</sup> ซ	ซม.	6.0		pr EN 14112
ค่าความเป็นกรด	มก. KOH/ก.		0.5	pr EN 14104
ค่าไอโอดีน			120	pr EN 14111
ปริมาณเอสเทอร์ชนิดลิโนเลนิก	ร้อยละโดยน้ำหนัก		12	pr EN 14103
ปริมาณเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว ( 4 double bonds)	ร้อยละโดยน้ำหนัก		1	
ปริมาณเมทานอล	ร้อยละโดยน้ำหนัก		0.2	pr EN 14110
ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก		0.6	pr EN 14105
ปริมาณไดกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก		0.2	pr EN 14105
ปริมาณไตรกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก		0.2	pr EN 14105

ตารางที่ 2.2 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซล มาตรฐาน DIN E 51606 ของประเทศเยอรมนี  
[คณะกรรมการพลังงาน, 2545]

คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิง	หน่วย	วิธีทดสอบ	เกณฑ์ต่ำสุด	เกณฑ์สูงสุด
ค่าความถ่วงจำเพาะ ที่ 15 <sup>0</sup> ซ	ก./มล.	ISO 3675	0.875	0.900
ค่าความหนืด ที่ 15 <sup>0</sup> ซ	มม. <sup>2</sup> /วินาที	ISO 3104	3.5	5.0
จุดวาบไฟ (วิธี Penskey-Marten Closed Tester)	<sup>0</sup> ซ	ISO 2719	100	-
จุดจุดตันไส้กรอง (CFPP)	<sup>0</sup> ซ	DIN EN 116	*	
15 เม.ย.-30 ก.ย.		*	-	0
10 ต.ค.-15 พ.ย.		-	-	-10
16 พ.ย.-28 ก.พ.		-	-	-20
1 มี.ค.-14 เม.ย.		-	-	-10
ปริมาณกำมะถัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ISO 4260	-	0.01
กากถ่านคอนราดสัน (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ISO 10370	-	0.30
ค่าซีเทน		ISO 5165	49	-
เถ้า	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ISO 6245	-	0.01
น้ำ	มก./กก.	ASTM D 1744	-	300
มลพิษทั้งหมด	มก./กก.	DIN 51419	-	20
การกัดกร่อนทองแดง ที่ 5 <sup>0</sup> ซ 3 ชั่วโมง		ISO 2160	-	1
ค่าความเป็นกลาง	มก.KOH/กก.	DIN 51558 part1	-	0.5
เมทานอล	ร้อยละโดยน้ำหนัก	**	-	0.3
โมโนกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	**	-	0.8
ไดกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	**	-	0.1
ไตรกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	**	-	0.1
กลีเซอรินอิสระ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	**	-	0.02
กลีเซอรินทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	**	-	0.25
ค่าไอโอดีน	ก.ไอโอดีน/100 ก.	DIN 53241 part 1	-	115
ฟอสฟอรัส	มก./กก.		**	10

\* ยังไม่กำหนด

\*\* จะมีมาตรฐานกำหนด

ตารางที่ 2.3 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซล มาตรฐาน ASTM D 6751 ของประเทศสหรัฐอเมริกา [คณะกรรมการพลังงาน, 2545]

คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิง	หน่วย	วิธีทดสอบ	เกณฑ์ ต่ำสุด	เกณฑ์ สูงสุด
จุดวาบไฟ (วิธี Penskey-Marten Closed Tester)	$^{\circ}\text{C}$	ASTM D 93	130	-
น้ำและตะกอน	ร้อยละโดยปริมาตร	ASTM D 2709	-	0.050
ค่าความหนืด ที่ $40^{\circ}\text{C}$	มม. <sup>2</sup> /วินาที	ASTM D 445	1.9	6.0
แก๊ซซีเฟต	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ASTM 874	-	0.02
ปริมาณกำมะถัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ASTM 5453	-	0.05
การกัดกร่อนทองแดง	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ASTM130	-	No.3
ค่าซีเทน		ASTM D 613	47	-
จุดเกิดหมอก (Cloud point)	$^{\circ}\text{C}$	ASTM D 2500	รายงานผล	
กากถ่าน (ร้อยละ 100 ตัวอย่าง)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ASTM 4530	-	0.050
ค่าของกรด	มก.KOH/ก.	ASTM 664	-	0.80
กลีเซอรินอิสระ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ASTM D 6584	-	0.02
กลีเซอรินทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ASTM D 4951	-	0.001
อุณหภูมิการกลั่น เทียบเท่าที่ ความดันบรรยากาศกลั่นได้ ร้อยละ 90	$^{\circ}\text{C}$	ASTM D 1180	-	360

ตารางที่ 2.4 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลมาตรฐานของประเทศไทย [กรมธุรกิจพลังงาน, 2548]

ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ		วิธีทดสอบ <sup>1)</sup>
เมทิลเอสเทอร์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Methyl Ester, %wt.)	ไม่ต่ำกว่า	96.5	EN 14103
ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 °ซ . กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร (Density at 15 °C , kg/m <sup>3</sup> )	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	860 900	ASTM D 1298
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 °ซ . เซนติสโตกส์ (Viscosity at 40 °C , cSt)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	3.5 5	ASTM D 445
จุดวาบไฟ, องศาเซลเซียส (Flash Point, °C)	ไม่ต่ำกว่า	120	ASTM D 93
กำมะถัน, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulphur, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 2622
กากถ่าน, ร้อยละโดยน้ำหนัก (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น) (Carbon Residue, on 10% distillation residue, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.30	ASTM D 4530
จำนวนซีเทน (Cetane Number)	ไม่ต่ำกว่า	51	ASTM D 613
เถ้าซัลเฟต, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulfated Ash, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.02	ASTM D 874
น้ำ, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Water, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.050	ASTM D 2709
สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Total Contaminate, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0024	ASTM D 5452
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion)	ไม่สูงกว่า	หมายเลข 1	ASTM D 130
เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส, ชั่วโมง (Oxidation Stability at 110 °C, hours)	ไม่ต่ำกว่า	6	EN 14112
ค่าความเป็นกรด, มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม (Acid Value, mg KOH/g)	ไม่สูงกว่า	0.50	ASTM D 664

ตารางที่ 2.4 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลมาตรฐานของประเทศไทย (ต่อ)

ข้อกำหนด	อัตราสูงสุด		วิธีทดสอบ <sup>1/</sup>
ค่าไอโอดีน, กรัมไอโอดีน/100กรัม (Iodine Value, g Iodine /100 g)	ไม่สูงกว่า	120	EN 14111
กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Linolemic Acid Methyl Ester, %wt.)	ไม่สูงกว่า	12	EN 14103
เมทานอล, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Methanol, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14110
โมนอกลิเซอไรด์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Monoglyceride, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.80	EN 14105
ไดกลีเซอไรด์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Diglyceride, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
ไตรกลีเซอไรด์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Triglyceride, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
กลีเซอรินอิสระ, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Free glycerin, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.02	EN 14105
กลีเซอรินทั้งหมด, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Total glycerin, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.25	EN 14105
โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียมและโพแทสเซียม), มิลลิกรัม/กิโลกรัม (Group I metals (Na+K), mg/kg)	ไม่สูงกว่า	5.0	EN 14108 และ EN 14109
โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม), มิลลิกรัม/กิโลกรัม (Group II metals (Ca+Mg), mg/kg)	ไม่สูงกว่า	5.0	prEN 14538
ฟอสฟอรัส, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Phosphorus, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0010	prEN 14538
สารแต่งเติม (ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดี กรมธุรกิจพลังงาน		

หมายเหตุ 1/ วิธีทดสอบใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าก็ได้ แต่ในกรณีที่มีข้อโต้แย้งให้ใช้วิธีที่กำหนดในรายละเอียดเทียบเท่านี้

## 2.2 วัตถุประสงค์สำหรับการผลิตไบโอดีเซล

ประเทศไทยมีการเพาะปลูกพืชน้ำมัน 6 ชนิด คือ ปาล์มน้ำมัน มะพร้าว ถั่วเหลือง ละหุ่ง และงา ในจำนวนพืช 6 ชนิดนี้ ปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีรายงานปริมาณการผลิตสูงที่สุด รองลงมาคือมะพร้าว สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ได้รายงานปริมาณผลผลิตของพืชน้ำมัน 6 ชนิด แสดงดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ผลการผลิตพืชเศรษฐกิจของประเทศไทย (หน่วย : พันตัน) [สำนักงานเศรษฐกิจทางการเกษตร, 2547]

ปี พ.ศ.	ปาล์มน้ำมัน	มะพร้าว	ถั่วเหลือง	ถั่วลิสง	ละหุ่ง	งา
2538/2539	2254	2362	386	147	6	34
2539/2540	2611	2291	359	147	6	34
2540/2541	2578	2064	338	126	6	35
2541/2542	2523	2005	321	135	7	36
2542/2543	3413	2110	319	138	7	37
2543/2544	3343	1400	312	132	9	39
2544/2545	4097	1396	261	107	9	39
2545/2546	4001	1418	260	112	10	40
2546/2547	4903	1432	231	76	10	40
2547/2548	5182	1499	218	76	10	41
2548/2549	5003	ND	221	67	ND	ND
2549/2550	5658*	ND	227*	68*	ND	ND

\* ตัวเลขคาดการณ์

ND ไม่พบ

สมบัติของค่าความตึงจำเพาะ ค่าความหนืด และค่าความร้อน ในการเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล ของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ เปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล แสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 สมบัติและค่าความร้อนของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ [คณะกรรมการอาหารพลังงาน, 2545]

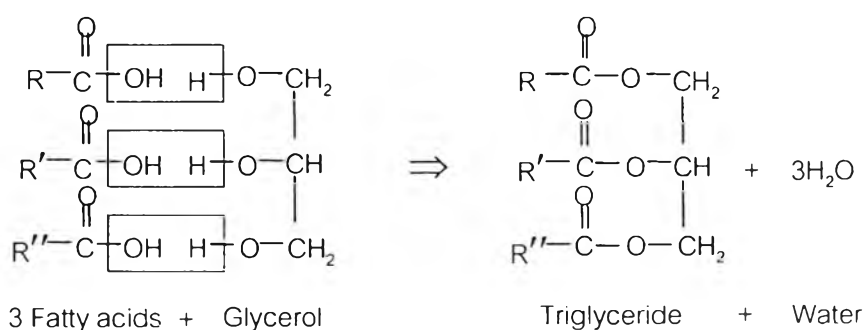
น้ำมัน	ความถ่วงจำเพาะ (ที่ 21 <sup>o</sup> ซ)(กรัม/มิลลิลิตร)	ความหนืด (ที่ 21 <sup>o</sup> ซ) (เซนติพอยส์)	ค่าความร้อน (กิโลจูล/กิโลกรัม)
ถั่วเหลือง	0.918	57.2	39,350
ทานตะวัน	0.918	60.0	39,490
มะพร้าว	0.915	51.9	37,540
ถั่วลิสง	0.914	67.1	39,470
ปาล์ม	0.898	88.6	39,550
เมล็ดในปาล์ม	0.904	66.3	39,720
เมล็ดสนุดำ	0.915	36.9 (ที่ 38 <sup>o</sup> ซ)	39,000
น้ำมันดีเซล	0.845	3.8	46,800

### 2.2.1 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ [กรมธุรกิจพลังงาน, 2548]

#### 1. ไขมันและน้ำมัน

ไขมันและน้ำมัน เรียกรวมกันว่า ลิพิด (Lipid) เป็นเอสเทอร์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ เกิดจากการรวมระหว่างกลีเซอรอลกับกรดไขมัน ไขมันและน้ำมันแต่ละโมเลกุลประกอบด้วยกลีเซอรอล 1 โมเลกุลและกรดไขมัน 3 โมเลกุล ส่วน R ในกรดไขมันคือ หมู่อัลคิล ซึ่งเป็นกลุ่มของไฮโดรคาร์บอน R ทั้ง 3 หมู่ อาจจะเป็นชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ โดยทั่วไปมีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 12 ถึง 18 อะตอม และเป็นเลขคู่ แสดงดังสมการที่ 2.1

#### สูตรโครงสร้างทั่วไปของไตรกลีเซอไรด์ [Swern และคณะ, 1979]



ไขมันและน้ำมันเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้วจึงไม่ละลายน้ำ องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.7



ตารางที่ 2.7 องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ [คณะกรรมการพลังงาน, 2545]

น้ำมัน ชนิดดิบ	ค่า ไอโอดีน	องค์ประกอบกรดไขมันหลัก						
		C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1*	C18:2*	C18:3*
ปาล์ม	50-55	ND-0.5	0.5-2	39.3-47.5	3.5-6	36-44	9-12	ND-0.5
ปาล์มโอลีน	≥ 56	0.1-0.5	0.5-1.5	38-43.5	3.5-5	39.8-46	10-13.5	ND-0.6
ปาล์มสเตียรีน	≤ 48	0.1-0.5	1-2	48-74	3.9-6	15.5-36	3-10	0.5
เมล็ดโนปาล์ม	14.1-21	45-55	14-18	6.5-10	1-3	12-19	1-3.5	ND-0.2
มะพร้าว	6.3-10.6	45.1-53.2	16.8-21	7.5-10.2	2-4	5-10	1-2.5	ND
ถั่วลิสง	86-107	ND-0.1	ND-0.1	8-14	1-4.5	35-67	13-43	ND-0.3
เมล็ดสบู่ดำ	101	ND	ND	14.9	6.0	41.2	37.4	ND
เมล็ดเรพ	94-120	ND	ND-0.2	1.5-6	0.5-3.1	8-60	11-23	5-13
ถั่วเหลือง	124-139	ND-0.1	ND-0.2	8-13.5	2-5.4	17.7-28	49.8-59	5-11

ND = ไม่พบ

\*1 กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวมีพันธะคู่ ระหว่างคาร์บอน 1 แห่ง

\*2 กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวมีพันธะคู่ ระหว่างคาร์บอน 2 แห่ง

\*3 กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวมีพันธะคู่ ระหว่างคาร์บอน 3 แห่ง

## 2. กรดไขมัน

กรดไขมันเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีคาร์บอนอะตอมที่เกาะกันเป็นเส้นตรง กรดไขมันที่มีในธรรมชาติมักมีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นจำนวนคู่ กรดไขมันมี 2 ประเภทคือ กรดไขมันชนิดอิ่มตัวและชนิดไม่อิ่มตัว กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวจะมีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอน 1 แห่ง หรือ 2 แห่ง ไขมันและน้ำมันมีชนิดและปริมาณของกรดไขมันที่แตกต่างกัน เช่น ไข่ไก่ มีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวโมเลกุลยาวจำนวนมาก จึงมีจุดหลอมเหลวสูง ทำให้มีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิปกติ ส่วนน้ำมันมะพร้าวมีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวโมเลกุลสั้นจำนวนมาก มีกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวจำนวนน้อย จึงมีจุดหลอมตัวสูง อยู่ในสภาพของเหลวที่อุณหภูมิปกติ กรดไลโนเลอิก ( $C_{18}H_{32}O_2$ ) และไลโนเลนิก ( $C_{18}H_{30}O_2$ ) เรียกว่า กรดไขมันที่จำเป็นต่อร่างกาย (essential fatty acid) ซึ่งเป็นกรดไขมันที่ไม่สามารถสร้างขึ้นในร่างกายได้ จึงต้องได้รับจากอาหาร ส่วนกรดอะราคิโดนิก ( $C_{20}H_{32}O_2$ ) นั้นก็จัดว่าเป็นกรดไขมันที่จำเป็นต่อร่างกาย แต่สามารถสร้างขึ้นในร่างกายมนุษย์ได้จากกรดกรดไลโนเลอิก ซึ่งมีมากในน้ำมันข้าวโพด น้ำมันเมล็ดฝ้าย น้ำมันถั่วลิสง และน้ำมันถั่วเหลือง

น้ำมันพืชและไขมันสัตว์มีกรดไขมันชนิดต่างๆ กันเป็นองค์ประกอบ โดยที่มีปริมาณของกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างถึงร้อยละ 94-96 ของน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้คุณสมบัติ

ของน้ำมันแต่ละชนิดทั้งทางเคมีและทางกายภาพ แตกต่างกันไปตามคุณสมบัติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบอยู่

น้ำมันพืชส่วนใหญ่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในกรดไขมันระหว่าง 12 ถึง 18 อะตอม มีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวแตกต่างกัน ซึ่งทดสอบด้วยค่าไอโอดีน (Iodine value) น้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิ่มตัวในปริมาณสูง หรือมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวในปริมาณต่ำจะมีค่าไอโอดีนต่ำ และเมื่อมีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวลดลง หรือมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงขึ้นค่าไอโอดีนจะสูงขึ้นตามลำดับ

**2.2.2 สมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์** สมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ สรุปเป็น 4 ข้อ คือ [คณะกรรมการการพลังงาน, 2545]

1. การใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล น้ำมันพืชมีค่าความร้อนประมาณร้อยละ 83-85 ของน้ำมันดีเซล

2. น้ำมันพืชและไขมันสัตว์มีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลเป็น 10 เท่า ถ้าอุณหภูมิต่ำลง น้ำมันพืชจะยังมีความหนืดสูงขึ้นเป็นลำดับ จนเกิดเป็นไข เช่น น้ำมันปาล์ม และน้ำมันมะพร้าว สำหรับน้ำมันมะพร้าว จะเริ่มเป็นไขที่อุณหภูมิ 24-26 °C และมีปริมาณไขถึงร้อยละ 36 ที่อุณหภูมิ 20 °C ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการป้อนเชื้อเพลิงในบางพื้นที่ และบางฤดูกาลที่มีอุณหภูมิต่ำ

3. น้ำมันพืชมีสมบัติที่ระเหยได้น้อยมาก (low volatility) ทำให้เมื่อป้อนเข้าสู่ห้องเผาไหม้ จะจุดระเบิดได้ช้ากว่า และมีกากคาร์บอนหลงเหลือหลังการเผาไหม้มากกว่าน้ำมันดีเซล

4. สมบัติและค่าความร้อนของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.6

เนื่องจากน้ำมันพืชมีคุณสมบัติแตกต่างจากน้ำมันดีเซลมาก เมื่อใช้โดยตรงในเครื่องยนต์ จึงจำเป็นต้องมีการดัดแปลงเครื่องยนต์ ในส่วนของลูกสูบ ระบบหัวฉีด และห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ ให้ใช้พลังงานความร้อนจากน้ำมันพืช เพื่อเปลี่ยนเป็นแรงบิดได้อย่างคุ้มค่า

#### วิธีการวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืช

1. ค่าสะพอนิฟิเคชัน (saponification number) หมายถึง จำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับน้ำมันหรือไขมัน 1 กรัม เป็นตัวบ่งชี้ให้ทราบถึงขนาดหรือน้ำหนักของโมเลกุลของกรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบอยู่ในโมเลกุลของไขมันหรือน้ำมันนั้น ไขมันหรือน้ำมันที่โมเลกุลประกอบด้วยกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำหรือขนาดของโมเลกุลเล็ก หรือมีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลน้อยจะมีค่าสะพอนิฟิเคชันสูง ในทางตรงกันข้าม ไขมันหรือน้ำมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะให้ค่าสะพอนิฟิเคชันต่ำ

2. ค่าของกรด (acid value) เป็นจำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่ทำให้กรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในไขมัน 1 กรัม สะเทินพอดี กรดไขมันอิสระที่มีในน้ำมันก็เนื่องมาจากการ

สลายตัวของกลีเซอไรด์ทางเคมีหรือโดยการกระทำของแบคทีเรีย ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ว่าไตรกลีเซอไรด์ที่มีอยู่ในไขมันหรือน้ำมันถูกทำลายด้วยเอนไซม์ไลเปสเป็นกรดไขมันอิสระมากน้อยเพียงใด ถ้าค่าสูงแสดงว่าไตรกลีเซอไรด์ถูกทำลายได้เป็นกรดไขมันอิสระมาก

3. ค่าไอโอดีน (iodine value) หมายถึง จำนวนกรัมของไอโอดีนที่ถูกทำปฏิกิริยาโดยน้ำมัน 100 กรัม ค่าไอโอดีนจะบอกให้ทราบถึงความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันที่มีในน้ำมันพืช ซึ่งน้ำมันพืชที่มีความไม่อิ่มตัวสูงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ได้ เช่น ปฏิกิริยาการรวมตัว หรือถูกออกซิไดซ์ได้จากออกซิเจนในอากาศ ซึ่งเป็นปัญหาในการเก็บรักษาและการใช้เป็นเชื้อเพลิง

### 2.2.3. สมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล จากน้ำมันพืช หรือไขมันสัตว์ มีความหนืดใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และมีความคงตัว ความหนืดเปลี่ยนแปลงได้น้อยมากเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน จุดวาบไฟมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้มีความปลอดภัยในการใช้ และการขนส่ง นอกจากนั้นแล้ว ค่าซีเทนที่เป็นค่าดัชนีบอกถึงคุณสมบัติการจุดติดไฟของไบโอดีเซล ยังมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลด้วย

ค่าต่างๆ เหล่านี้ มีความหมายและผลต่อการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง ซึ่งสามารถอธิบายได้พอสังเขปดังนี้ [Song และคณะ, 2000]

#### 1. ค่าเกี่ยวกับการระเหย (Volatility)

ก. อุณหภูมิการกลั่น คือ ความสามารถในการระเหยของน้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งวัดโดยการกลั่น วิธีทดสอบคือ ทำให้เชื้อเพลิงกลายเป็นไอแล้ววัดบันทึกอุณหภูมิของไอเชื้อเพลิงสำหรับแต่ละเปอร์เซ็นต์ของน้ำมัน สมบัติข้อนี้มีความสำคัญต่อการทำงานของเครื่องยนต์ดีเซล โดยเฉพาะในเครื่องยนต์รอบปานกลางและรอบสูง การใช้เชื้อเพลิงที่ระเหยง่ายเกินไปจะทำให้กำลังและประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ลดลง เนื่องจากอาจเกิด Vapour lock ในระบบเชื้อเพลิง หรือหยดน้ำมันเชื้อเพลิงที่ถูกฉีดออกจากหัวฉีดไม่สามารถที่จะไปไกลได้เท่าที่ควร โดยทั่วไปช่วงการกลั่นของน้ำมันควรต่ำสุด โดยไม่ทำให้สมบัติทางด้านจุดวาบไฟ การลุกติดไฟ ค่าความร้อน ตลอดจนความใสเปลี่ยนแปลง การระเหยตัวและช่วงจุดเดือดที่เหมาะสม จะช่วยให้เครื่องยนต์ติดง่ายไม่เกิดเขม่าเกิดควันจากท่อไอเสียน้อย เครื่องยนต์มีกำลังและประหยัดเชื้อเพลิง

ข. จุดวาบไฟ (Flash point) คือ อุณหภูมิที่น้ำมันดีเซลได้รับความร้อนแล้วสามารถทำให้เกิดของผสมระหว่างอากาศและไอของน้ำมันเหนือของเหลวแล้วติดไฟได้เมื่อมีประกายไฟเพียงเล็กน้อย ซึ่งจุดวาบไฟเป็นค่าที่บอกถึงความปลอดภัยในการเก็บรักษา มีความสำคัญในด้านอันตรายจากอัคคีภัยในการขนส่งและการใช้งานเท่านั้น แต่ไม่มีความสำคัญโดยตรงต่อการสันดาปและ

ประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ นอกจากนี้ยังใช้จุดวาบไฟสำหรับตรวจสอบหากมีน้ำมันชนิดเบาเจือปนอยู่ ซึ่งโดยมากค่ามาตรฐานจะมีค่าต่ำสุดในช่วง 38 – 52 °ซ

ค. ค่าความร้อนชั้นสูง (Higher heating value) คือ ปริมาณความร้อนที่เชื้อเพลิงปลดปล่อยออกมาเมื่อมีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งค่าความร้อนสูงจะรวมความร้อนจากการควบแน่นไอน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาและความชื้นของเชื้อเพลิงด้วยค่านี้ แสดงถึงพลังงานสูงสุดของเครื่องยนต์ที่สามารถเป็นไปได้ในทางทฤษฎี เนื่องจากในเครื่องยนต์จริงต้องมีการสูญเสียไม่ว่าจากแรงเสียดทาน การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ หรืออื่นๆ โดยทั่วไปค่านี้จะนิยามวัดด้วยมาตรฐาน ASTM D4809 สำหรับน้ำมันดีเซลที่ใช้ในการขนส่งและตามมาตรฐาน ASTM D4868 สำหรับน้ำมันดีเซลที่ใช้กับเครื่องจักรในโรงงาน แต่จะมีค่าประมาณ 13400 Btu/gal ถึง 14800 Btu/gal

## 2. ค่าเกี่ยวกับการไหล (Fluidity)

ก. ค่าความหนืด (Viscosity) เป็นค่าแสดงความต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากการเคลื่อนที่ของของไหล ซึ่งเกิดจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล มีผลต่อการทำงานของปั๊มและหัวฉีดเพราะถ้าไหลเกินไปหรือข้นเกินไปจะฉีดเป็นฝอยได้ไม่ค่อยดี เป็นผลเสียต่อการเผาไหม้ทำให้กำลังตกและเกิดควันดำ เครื่องยนต์รอบต่ำสามารถใช้ น้ำมันที่มีความหนืดสูงกว่าเครื่องยนต์รอบสูง

ความหนืดจะมีหน่วยเป็นพอยส์ (poise, P) ซึ่งมีค่าเท่ากับแรงที่ใช้เคลื่อนของไหลขนาดพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตรที่อยู่ระหว่างพื้นผิวที่มีของไหล ดังกล่าวคั่นกลางด้วยความเร็วคงที่ 1 เซนติเมตรต่อวินาที สำหรับความหนืดไคเนเมติก (kinematic viscosity) คืออัตราส่วนระหว่างความหนืดต่อความหนาแน่นซึ่งมีหน่วยเป็นสโตก (stoke, St) แต่ค่าความหนืดทั้งสองนิยมรายงานเป็นเซนติพอยส์ (cP) และเซนติสโตก (cSt) ในหน่วย SI

ข. จุดเริ่มไหล (Pour point) เป็นค่าที่เกี่ยวข้องกับปริมาณไขของน้ำมันดีเซลเช่นเดียวกับจุดเกิดหมอก แต่จะใช้ความสามารถในการไหลในการวัดแทน ซึ่งตามมาตรฐาน กำหนดว่า จุดเริ่มไหล คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันไม่สามารถไหลได้ โดยอาศัยแรงโน้มถ่วงของโลก ในลักษณะที่ตั้งฉากกับพื้นนานกว่า 5 วินาที โดยทั่วไปจะมีค่าต่ำกว่าจุดเกิดหมอกประมาณ 5 ถึง 11 °ซ

ค. จุดเกิดหมอก (Cloud point) เป็นจุดที่สารพาราฟินจะตกผลึกเป็นไข หรืออุณหภูมิที่ไขของน้ำมันดีเซลรวมตัวจนสามารถมองเห็นเป็นกลุ่มคล้ายหมอกได้ ซึ่งอาจจุดต้นได้กรองของน้ำมันได้ สำคัญมากในเขตหนาว ในประเทศไทยไม่มีข้อกำหนดนี้ สามารถทำได้โดยการใส่น้ำมันดีเซลไว้ในภาชนะใสแล้วลดอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่จนสามารถมองเห็นกลุ่มหมอกได้ โดยทั่วไปจุดเกิดหมอกจะมีค่าประมาณ 10 ถึง -20 °ซ

จุดเกิดหมอกและจุดเริ่มไหลเป็นสมบัติทางเชื้อเพลิงที่สำคัญสำหรับน้ำมันดีเซลที่ต้องการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำหรือในประเทศเมืองหนาว เนื่องจาก ณ อุณหภูมิต่ำ องค์ประกอบของพวกที่เป็นพาราฟิน ของน้ำมันดีเซลอาจแยกออกเป็นไข ซึ่งจะอุดตันทางเดินของน้ำมันเชื้อเพลิงและหม้อกรองเชื้อเพลิง ทำให้เครื่องยนต์ผิดปกติและดับในที่สุด ซึ่งอุณหภูมินี้จะเป็นเท่าไรขึ้นกับแหล่งน้ำมันดิบ และอุณหภูมิการกลั่นของน้ำมันนั้น

ง. ความหนาแน่น (Density) เป็นค่าที่บอกถึงน้ำหนักของเชื้อเพลิงต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรที่อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งจะมีผลต่อประสิทธิภาพของเครื่องยนต์โดยตรง กล่าวคือ การฉีดเชื้อเพลิงในแต่ละครั้งเครื่องยนต์จะวัดค่าในรูปของปริมาตร ดังนั้นเครื่องยนต์ที่ใช้้ำมันที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะให้กำลังและโอกาสที่จะเกิดควันได้มากกว่า เนื่องจากมีมวลของเชื้อเพลิงที่เผาไหม้มากกว่า โดยทั่วไปความหนาแน่นที่ยอมรับได้ จะมีค่าระหว่าง 0.80 ถึง 0.86 กรัม/มิลลิลิตร

ความหนาแน่นอาจอยู่ในรูปความถ่วงจำเพาะ API สำหรับน้ำมันซึ่งมีความหนาแน่นเท่ากับ 1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรจะมีองศา API เท่ากับ  $10.0^{\circ}$  ซึ่งจะเห็นว่าหากค่าความถ่วงจำเพาะมีค่าสูงจะทำให้ความถ่วงจำเพาะ API มีค่าต่ำทำให้ความถ่วงจำเพาะ API นิยมใช้วัดความหนาแน่นของของเหลวที่เบากว่าน้ำ

### 3. ค่าเกี่ยวกับความสะอาด

ก. สี (color) ปกติน้ำมันดีเซลจะมีสีชาอ่อน เพื่อป้องกันการปลอมปน จึงมีข้อกำหนดให้น้ำมันดีเซลหมุนเร็วมีสีไม่เกิน 2.0 ส่วนน้ำมันดีเซลหมุนช้าให้มีสีเข้มมากคือ 4.5 – 7.5

ข. ปริมาณคาร์บอนคงเหลือและปริมาณเถ้า (Carbon residue and Ash content) เป็นค่าที่บอกถึงสารเหลืออยู่หลังจากการเผาไหม้ในรูปของกากคาร์บอนและสารอนินทรีย์ตามลำดับ

ค. ปริมาณกำมะถัน (Sulfur content) โดยมากจะบอกเป็นร้อยละโดยน้ำหนักของกำมะถันในน้ำมันดีเซล ซึ่งปริมาณกำมะถันที่สูงเกินไปจะทำให้ประสิทธิภาพของสารหล่อลื่นเพิ่มขึ้น และมีการปล่อยแก๊ส  $SO_x$  ( $SO_2$  และ  $SO_3$ ) มาก ซึ่งแก๊สดังกล่าวนอกจากจะเป็นมลพิษแล้วยังทำให้เกิดการกัดกร่อนและเหนียวน้ำให้เกิดคราบคาร์บอนในกระบอกสูบอีกด้วย ดังนั้นในปัจจุบันปริมาณกำมะถันจึงถูกกำหนดให้มีค่าสูงไม่เกินร้อยละ 0.05

ง. ปริมาณกากถ่าน คือปริมาณกากถ่านในน้ำมันอาจเป็นสาเหตุให้เครื่องยนต์และหัวฉีดสกปรก จึงต้องมีข้อกำหนดนี้

จ. ค่าอื่นๆ เช่น ปริมาณน้ำ จัดเป็นข้อกำหนดเพิ่มเติมในด้านความสะอาด

#### 4. คุณภาพการจุดติด (Ignition Quality)

การจุดระเบิดหรือติดไฟได้เองจะเร็วหรือช้าขึ้นกับประเภทของไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในน้ำมัน โดยพาราฟินติดไฟได้เร็วที่สุดตรงกันข้ามกับพวกแอโรแมติกจะติดไฟได้ช้าโดยเฉพาะแอโรแมติกที่มีจำนวนวงแหวนมาก การวัดจึงใช้ไฮโดรคาร์บอนสองประเภทดังกล่าวเป็นหลักเรียกว่า ค่าซีเทน

ก. ค่าซีเทน (Cetane number) คือ ค่าที่บอกถึงคุณภาพของการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงโดยจะใช้อุณหภูมิติดไฟได้เอง (Auto-ignition Temperature, AIT) ของน้ำมันเป็นตัววัดการจุดระเบิดหรือติดไฟได้เองจะเร็วหรือช้าขึ้นกับประเภทของไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในน้ำมัน โดยพาราฟินติดไฟได้เร็วที่สุดตรงกันข้ามกับพวกแอโรแมติกจะติดไฟได้ช้าโดยเฉพาะแอโรแมติกที่มีจำนวนวงแหวนมาก การวัดจึงใช้ไฮโดรคาร์บอนสองประเภทดังกล่าวเป็นหลัก ค่าช่วงเวลาหน่วงก่อนจุดระเบิด (Ignition Delay) ใช้ น้ำมันเชื้อเพลิงอ้างอิงสองชนิดคือ ซีเทน (n – cetane) ให้ค่าซีเทนเท่ากับ 100 และ Heptamethylnonane ให้ค่าซีเทนเท่ากับ 15 โดย

$$\text{Cetane no.} = \%n - \text{cetane} + (0.15) (\% \text{Heptamethylnonane})$$

ซึ่งอุณหภูมิติดไฟที่เชื้อเพลิงสามารถลุกไหม้ได้เองในบรรยากาศที่ปราศจากประกายไฟเนื่องจากเครื่องยนต์ดีเซลใช้หลักการการจุดระเบิดด้วยการอัดอากาศให้มีอุณหภูมิสูงจนเชื้อเพลิงสามารถจุดระเบิดได้เองแทนการจุดระเบิดด้วยหัวเทียน ทำให้ค่านี้มีความสำคัญต่อน้ำมันดีเซล

สำหรับสารที่มีค่าซีเทนต่ำจะทำให้การจุดระเบิดล่าช้าเนื่องจากเชื้อเพลิงต้องดูดความร้อนในปริมาณมากจนสามารถจุดระเบิดได้เอง ทำให้เชื้อเพลิงบางส่วนไม่ถูกเผาไหม้ ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดการสะสมและจุดระเบิดพร้อมกันทีเดียว ส่งผลให้ความดันภายในกระบอกสูบเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและเครื่องยนต์หยุดชงักเนื่องจากเสียดังหวะ ในทางตรงข้ามน้ำมันดีเซลมีเลขซีเทนสูงมากจะทำให้เครื่องยนต์มีกำลังต่ำเกินไป และยังทำได้ยากอีกด้วย ดังนั้นค่ามาตรฐานของเลขซีเทนจึงมักกำหนดเฉพาะค่าต่ำสุดเท่านั้น ซึ่งจะมีค่าประมาณ 45

ข. ดัชนีซีเทน เนื่องจากค่าซีเทนต้องใช้เครื่องยนต์ดีเซลพิเศษ คำนวณเปลืองเวลาและค่าใช้จ่าย จึงใช้วิธีคำนวณ (Calculated Cetane Index Formula) แทน ซึ่งประมาณค่าจากค่าความถ่วงจำเพาะและช่วงอุณหภูมิการกลั่นที่ 50 เปอร์เซ็นต์ ค่าที่ได้เรียก ดัชนีซีเทน ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าซีเทนมากใช้แทนกันได้

#### 2.3. น้ำมันพืช [คณะกรรมการพลังงาน]

น้ำมันพืชแต่ละชนิดที่สกัดจากเมล็ด หรือผลพืชน้ำมันยังคงเป็นน้ำมันพืชดิบ มีส่วนประกอบของกรดไขมันอิสระ สี กลิ่น และสิ่งเจือปนอยู่ ซึ่งไม่เหมาะกับการใช้เพื่อบริโภค จึงจำเป็นต้องกำจัดสิ่งที่ไม่ต้องการออก หรือที่เรียกว่าทำให้บริสุทธิ์ก่อน จึงสามารถใช้ และเก็บรักษาไว้เป็นระยะเวลาได้นานได้

น้ำมันพืชเป็นน้ำมันที่ได้จากผลของพืชน้ำมัน กรรมวิธีการผลิตน้ำมันพืชขึ้นกับชนิด และปริมาณ น้ำมันของพืชน้ำมันที่นำมาเป็นวัตถุดิบ

### 2.3.1 ปาล์มน้ำมัน (Plam oil) [ชุมพรอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม, 2546]

สำหรับกระบวนการการผลิตน้ำมันปาล์มดิบ ทำได้ดังนี้

1. การนึ่งปาล์ม (sterilization) เพื่อหยุดการทำงานของเอนไซม์ที่เร่งการเกิดกรดไขมันอิสระ นอกจากนั้นแล้ว การนึ่งผลปาล์มจะช่วยให้ผลปาล์มหลุดออกจากก้านทะเลลายปาล์มได้ง่ายขึ้น และเนื้อปาล์มนุ่ม ง่ายต่อการบีบอัดน้ำมันออกด้วย

2. การแยกผลปาล์ม (bunch stripping) ขั้นตอนนี้จะทำการแยกผลปาล์มออกจากทะเลลายเปล่า ทะลายเปล่าที่แยกออกถูกส่งไปใช้เป็นเชื้อเพลิงต่อไป

3. การฉีกย่อยผลปาล์ม (digestion) เพื่อให้ผลปาล์มพร้อมต่อการสกัดน้ำมันออก

4. การสกัดน้ำมัน (pressing) เป็นการสกัดน้ำมันออกจากเปลือกนอกของผลปาล์ม

5. การกรอง

6. การกำจัดน้ำ น้ำมันที่ผ่านการกรองแล้ว จะถูกส่งผ่านเข้าเครื่องระเหยน้ำ ภายใต้ความดันต่ำกว่าบรรยากาศ เพื่อกำจัดน้ำและความชื้นในน้ำมัน เพื่อให้น้ำมันมีอายุการเก็บรักษายาวนานขึ้น

7. การกลั่น เพื่อให้เป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ โดยวิธีการแยกกรดไขมันปาล์ม และไขปาล์มบริสุทธิ์ส่วนชั้นหรือปาล์มสเตียรีนออก ส่วนน้ำมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการกลั่นแล้วจะได้เป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ส่วนใสหรือน้ำมันปาล์มโอเลอินที่ใช้ในการบริโภค

### 2.3.2 น้ำมันมะพร้าว (Coconut oil)

สำหรับกระบวนการกลั่นน้ำมันมะพร้าวให้บริสุทธิ์ทำได้ 2 วิธี คือ การทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีทางเคมีโดยใช้ด่าง เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระ และการทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีทางกายภาพ หรือการกลั่นให้บริสุทธิ์ ทำโดยการกลั่นที่อุณหภูมิสูง และความดันต่ำกว่าบรรยากาศ เพื่อแยกกรดไขมัน กลิ่น และสีออก

## 2.4. การใช้ น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงทดแทน

### 2.4.1 การนำน้ำมันพืชมาผสมกับน้ำมันดีเซลโดยตรง (Blending) [Fangrui และคณะ, 1999]

เป็นการนำน้ำมันพืชมาผสมกับน้ำมันดีเซลโดยตรง ในอัตราส่วนโดยมวลต่างๆ เพื่อให้ความหนืดของน้ำมันพืชลดลง สามารถผสมน้ำมันพืชได้ตั้งแต่ 10 เปอร์เซ็นต์ ขึ้นไปตามความเหมาะสมของน้ำมันพืชที่ใช้ แต่ถ้าผสมมากเกินไปจะมีข้อเสียคือ การกลายเป็นไอต่ำ เกิดได๊กพอกบนหัวฉีดของเครื่องยนต์

ปัญหาหลักของการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง คือ ความหนืดซึ่งโดยทั่วไป จะมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลประมาณ 10 – 20 เท่า ซึ่งการแก้ปัญหาดังกล่าวอาจทำได้โดยวิธีการ ดังต่อไปนี้

1. การเจือจางน้ำมันพืช
2. การทำเป็นของผสมไมโครอิมัลชัน
3. การแตกตัวของน้ำมันพืชด้วยความร้อน
4. การแตกตัวของสบู่ของน้ำมันพืชด้วยความร้อน

#### 2.4.2 การเจือจางน้ำมันพืช (Diluting)

ความหนืดของน้ำมันพืชสามารถลดลงได้เมื่อผสมน้ำมันพืชกับตัวทำละลาย เช่น เอทานอล หรือน้ำมันปิโตรเลียม ในอัตราส่วนโดยมวลต่างๆ เพื่อให้ความหนืดของน้ำมันพืชลดลง [Srivastava และ Prasad, 2000]

อย่างไรก็ตามของผสมดังกล่าวมีสมบัติไม่เหมาะสมกับเครื่องยนต์แบบ Direct injection ซึ่งเป็นเครื่องยนต์ที่ใช้กับรถยนต์สำหรับการใช้เป็นระยะเวลาสั้น เนื่องจากจุดเดือดของตัวทำละลายต่ำกว่าน้ำมันพืชมาก ทำให้มีการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงผสมไม่หมด ทำให้เกิดการสะสมของคราบคาร์บอนซึ่งเมื่อทดสอบกับเครื่องยนต์พบว่าเชื้อเพลิงชนิดนี้ทำให้เกิดคราบเขม่าที่หัวฉีดและแหวนลูกสูบมาก [Fangrui, 1999; และ Srivastava และ Prasad, 2000]

#### 2.4.3 การทำเป็นของผสมไมโครอิมัลชัน (microemulsion)

การทำไมโครอิมัลชัน เป็นของผสม 3 หรือ 4 องค์ประกอบ ซึ่งเป็นการกระจายของอนุภาคของเหลวที่แขวนลอยในตัวกลางของเหลวอีกชนิดหนึ่งอย่างสมดุล ด้วยการผสมน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่สั้น เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล ซึ่งของเหลวทั้งสองชนิดไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แต่จะกระจายตัวอยู่ได้ด้วยสารลดแรงตึงผิว วิธีนี้สามารถปรับปรุงลักษณะที่เป็นละอองฝอยจากหัวฉีด เนื่องจากตัวทำละลายมีจุดเดือดต่ำเมื่อเทียบกับน้ำมันพืช [Dantas, 2001]

#### 2.4.4 การแตกตัวน้ำมันพืชด้วยความร้อน (Pyrolysis)

ไพโรไลซิส เป็นการเปลี่ยนสารหนึ่งไปเป็นสารอื่นๆ มากกว่าหนึ่งสาร โดยให้ความร้อนในที่อับอากาศ [Fangrui, 1999] หรือมีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย ทำให้น้ำมันที่มีโมเลกุลใหญ่แตกเป็นโมเลกุลที่เล็กลงเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน กรดคาร์บอนิก และสารประกอบแอมโมเนีย [Srivastava และ Prasad, 2000]





#### 2.4.5 การแตกตัวของน้ำมันพืชด้วยความร้อน

การทำน้ำมันพืชให้เป็นสบู่ก่อนแตกโมเลกุลด้วยความร้อนจะช่วยลดขนาดของโมเลกุลน้ำมันพืชลง ซึ่งส่งผลให้พลังงานที่ใช้ในการแตกตัวน้อยกว่าการแตกตัวของน้ำมันพืชโดยตรงเนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดสบู่สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิและความดันไม่สูงมาก [Badal, 1996 Korbitz, 1999 และ Fortes 1994]

จากการค้นคว้าพบว่าการแตกตัวของสบู่ 68 กิโลกรัม จะให้ผลิตภัณฑ์เหลวประมาณ 50 ลิตร ซึ่งเมื่อนำไปกลั่นแยกแล้ว จะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นน้ำมันดีเซล และน้ำมันก๊าดรวมกับน้ำมันเบนซินอีกเล็กน้อย ซึ่งกระบวนการเป็นไปตามสมการที่ 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ

#### Saponification



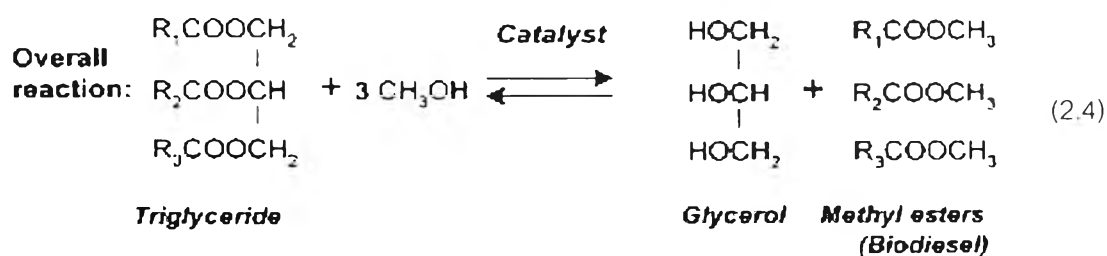
#### Soap pyrolysis or decarboxylation



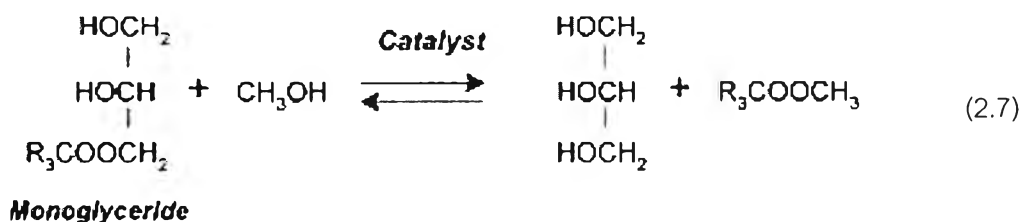
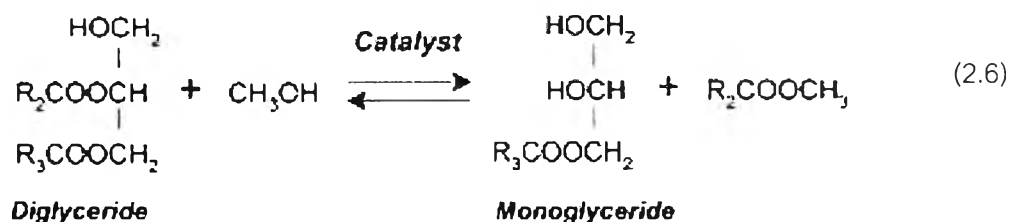
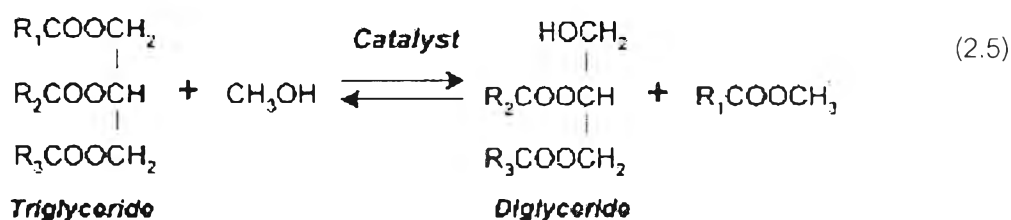
#### 2.4.6 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (transesterification reaction) มีความหมายในเชิงเคมีคือ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนหมู่แอลคอกซิล (alkoxyl group, RO-) ของเอสเทอร์ด้วยแอลกอฮอล์ ที่มีโมเลกุลเล็กกว่า หรืออาจเรียกว่า ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยแอลกอฮอล์ (alcoholysis reaction) ปฏิกิริยานี้จะใช้เตรียมเอสเทอร์ในกรณีที่ไม่สามารถเตรียมได้ด้วยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน (esterification reaction) โดยตรงได้ จึงถูกนำมาใช้เตรียมเอสเทอร์ของกรดไขมันของน้ำมันพืช เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน สำหรับแอลกอฮอล์ที่สามารถใช้ได้จะมีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 1 ถึง 8 อะตอม แต่ส่วนมากจะเป็นเมทานอล และเอทานอล เมทานอล มีข้อได้เปรียบเรื่องราคา และการทำปฏิกิริยาเนื่องจากมีขนาดเล็กที่สุด ส่วนเอทานอลได้เปรียบที่สามารถผลิตได้จากการเกษตร และย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ ประกอบกับมีอันตรายน้อยกว่าเมทานอล ปฏิกิริยารวมแสดงในสมการที่ 2.4 เป็นปฏิกิริยาที่มีขั้นตอนการทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์และโมโนกลีเซอไรด์ ตามลำดับ แสดงในสมการที่ 2.5 2.6 และ 2.7 เมื่อเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์แล้วจึงเกิดกลีเซอรอล

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [Lotero และคณะ, 2005]



โดยสามารถแบ่งปฏิกิริยาออกเป็น 3 ขั้นตอน

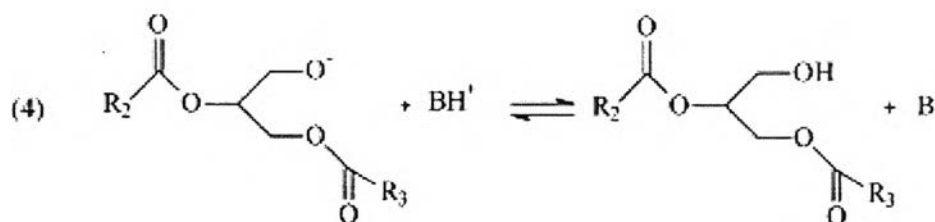
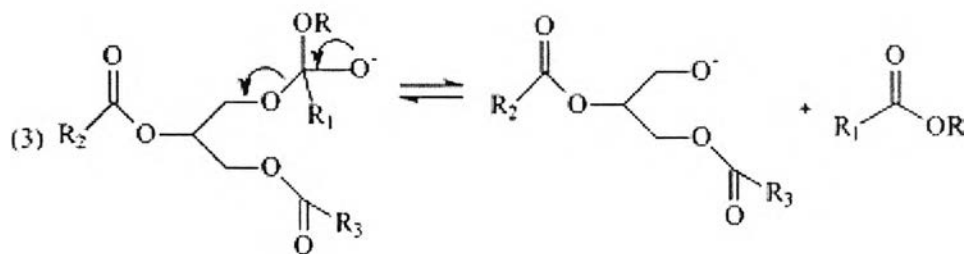
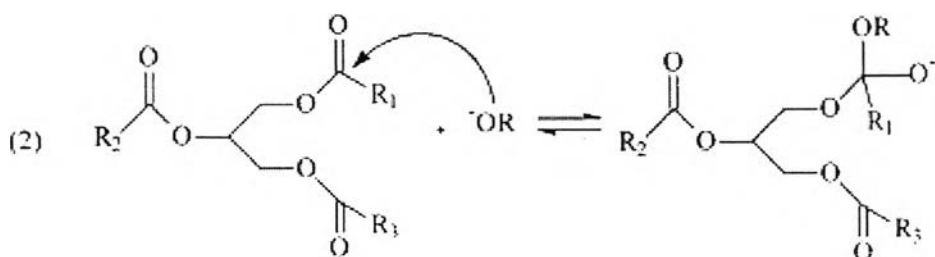
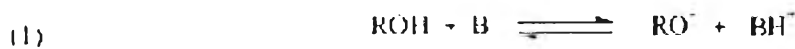


ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต้องการอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อไตรกลีเซอไรด์คือ 3:1 แต่ในทางปฏิบัติต้องการอัตราส่วนที่มีค่าสูงมากเกินพอเพื่อเป็นการผลักดันสมดุลของปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดผลได้ของเอสเตอร์สูงที่สุด [Fangrui, 1999] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้ได้ คือ เบส กรด และ เอนไซม์ ซึ่งกลไกในการเกิดปฏิกิริยาจะแตกต่างกัน ปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็นเบสเช่น NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> และโซเดียมหรือโพแทสเซียมแอลคอกไซด์ เช่น CH<sub>3</sub>ONa, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ONa และ C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONa

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็นกรด เช่น  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HSO}_3$  และ  $\text{HCl}$  ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเฮเทอโรจีนัส ได้แก่ โลหะ ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสเพราะว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าชนิดที่เป็นกรด

### 2.4.7. กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 1. กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส



**B:** base catalyst

**R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>:** carbon chain of the fatty acids

**R:** alkyl group of the alcohol

รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเบส [Lotero และคณะ, 2005]

กลไกการเกิดปฏิกิริยา เกิดเป็น 4 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.1

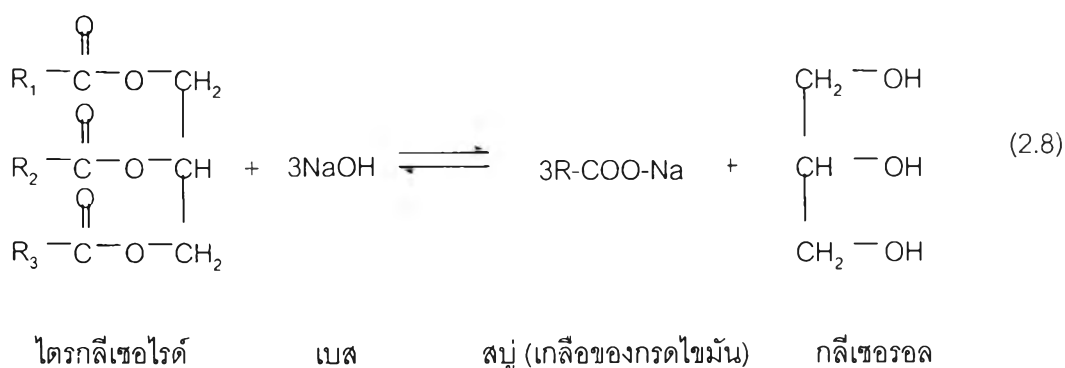
- ขั้นที่ 1 ปฏิกิริยาของเบสกับแอลกอฮอล์ได้แอลกอฮอล์ที่ถูกโปรโตเนต
- ขั้นที่ 2 แอลกอฮอล์ที่ชนกับหมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์ได้สารอินเตอมีเดียทโครงสร้างทรงสี่หน้า

ขั้นที่ 3 การจัดอิเล็กตรอนที่หมู่คาร์บอนิลให้อัลคิลเอสเทอร์และเกิดประจุลบที่ไดกลีเซอไรด์

ขั้นที่ 4 โปรตอนที่อยู่บนตัวเร่งทำปฏิกิริยากับไอออนลบให้ประจุเป็นกลาง

ถ้าในระบบมีน้ำจะทำให้เกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (saponification) เกิดเป็นสบู่ขึ้น ดังแสดงในสมการที่ 2.8 ซึ่งสบู่จะก่อให้เกิดผลได้ของเอสเทอร์น้อยลงและทำให้การแยกของเอสเทอร์และกลีเซอรอลและการล้างน้ำได้ยาก

### ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน



## 2. กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด

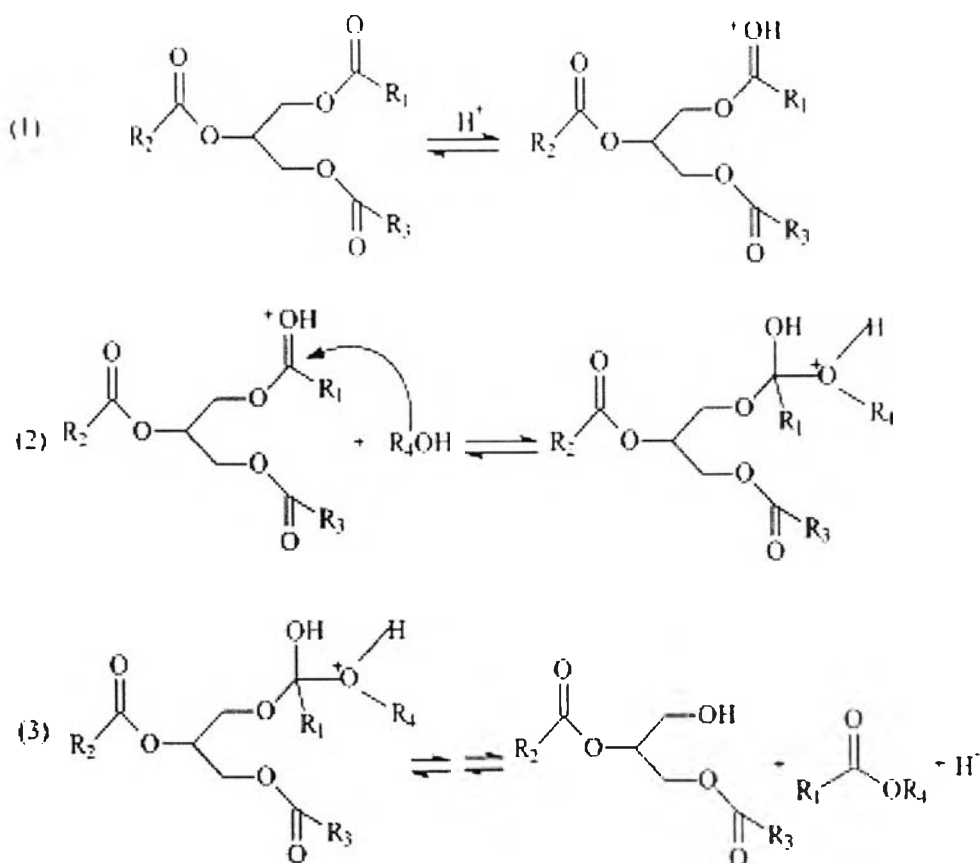
กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นการเกิดปฏิกิริยาของโมโนกลีเซอไรด์ เกิดเป็น 4 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.2

ขั้นที่ 1 เริ่มจากโปรตอนจะโปรโตเนตที่หมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์เกิดเป็นคาร์โบแคทไอออน

ขั้นที่ 2 จากการนั้นแอลกอฮอล์จะเข้ามาจับคาร์โบแคทไอออนได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารอินเตอร์มีเดียทที่มีโครงสร้างเป็นทรงสี่หน้า (tetrahedral)

ขั้นที่ 3 จัดโครงสร้างเกิดเป็นเอสเทอร์ชนิดใหม่ และกลีเซอรอล

ถ้ามีปริมาณกรดไขมันอิสระน้อยในไตรกลีเซอไรด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ เบส แต่ถ้ามีปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระมากในไตรกลีเซอไรด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ กรด เนื่องจากไม่เกิดสบู่ หลังจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของผสมซึ่งประกอบด้วย เอสเทอร์ กลีเซอรอล แอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยา และ ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ จำเป็นต้องผ่านขั้นตอนการล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้



$R_1, R_2, R_3$ : carbon chain of the fatty acids  
 $R_4$ : alkyl group of the alcohol

รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยากรด [Lotero และคณะ, 2005]

## 2.5 กลีเซอรอล (Glycerol)

กลีเซอรอล (กลีเซอริน หรือ กลีเซอรอล) คือ ผลิตผลพลอยได้ของการผลิตไบโอดีเซล มีลักษณะใส ไม่มีสี ไม่มีพิษ หนืด ค่อนข้างคงตัวต่อการเกิดออกซิเดชัน ทำให้สามารถเก็บรักษาโดยไม่มีกลิ่น รส สี ได้นาน กลีเซอรอลที่จะนำไปจำหน่ายต้องผ่านการทำให้เป็นกลาง ซึ่งในการผลิตดีเซลชีวภาพโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กลีเซอรอลที่ได้สามารถทำให้เป็นกลางโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริก หรือโซเดียมคลอไรด์ สำหรับสีของกลีเซอรอลสามารถขจัดออกได้โดยการกรองผ่านถ่าน

กลีเซอรอลเมื่อถูกทำให้เย็นจะเป็น supercooled แต่ไม่แข็งตัว เนื่องจากกลีเซอรอลสามารถละลายได้ดีทั้งในน้ำและแอลกอฮอล์ จึงเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับองค์ประกอบในอุตสาหกรรมต่างๆ และเนื่องจากมีความหนืดสูงจึงมักใช้เป็น thickening agent หรือ bodying agent กลีเซอรอลที่มีความเข้มข้น 55-75 เปอร์เซ็นต์จะมีรสหวาน สามารถใช้เป็นสารให้ความหวานแทนน้ำตาลได้ กลีเซอรอลเป็นสาร hygroscopic ดูดซับความชื้นจากอากาศได้ดี จึงนำไปใช้ในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความนุ่ม (Softness) ความหยุ่นตัว (Flexibility) และความเป็นครีม (creaminess) ในทางการค้ามีการใช้

กลีเซอรอลเป็นสารรักษาความชุ่มชื้น เป็นตัวเพิ่มสภาพพลาสติกชนิดที่ช่วยเก็บรักษาความอ่อนนุ่มและความเหนียว กลีเซอรอลถูกใช้ในผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับช่องปาก เช่น ยาสีฟัน น้ำยาบ้วนปาก เนื่องจากสมบัติในการเป็นสารดูดความชื้นและการระเหยต่ำ จึงถูกใช้เพื่อป้องกันไม่ให้ยาสีฟันแห้งแข็งในหลอด กลีเซอรอลส่วนใหญ่ที่ใช้ในผลิตภัณฑ์อาหารและเครื่องสำอางจะเป็นตัวทำละลายและเป็นสารดูดความชื้น โมโนกลีเซอไรด์ที่ได้จากกลีเซอรอลถูกใช้ให้เป็นสารอิมัลชันและสารเพิ่มความคงตัวในผลิตภัณฑ์ประเภทมาการีน น้ำสลัด และลูกกวาด ในผลิตภัณฑ์ยาสูบ บุหรี่ จะใช้กลีเซอรอลเพื่อรักษาความชื้นให้กับใบยาสูบและใช้เป็นส่วนผสมในไส้กรอง ในอุตสาหกรรมยาใช้กลีเซอรอลเป็นสารให้ความหวานและเป็นสารให้ความนุ่ม ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางใช้เป็นส่วนอิมัลชัน

## 2.6 ปฏิริยาเชิงเร่ง [สมชัย, 2546, และ จตุพรและนุรักษ์, 2547]

### 2.6.1 ตัวเร่งปฏิริยา

ตัวเร่งปฏิริยา คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิริยาทำให้ปฏิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิริยา แม้ว่าอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิริยา แต่ในที่สุดจะเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากปฏิริยาสิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิริยามักจะเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด

ชนิดของตัวเร่งปฏิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ มี 2 ประเภท คือ

1. ตัวเร่งปฏิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) คือตัวเร่งปฏิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ส่วนใหญ่มักเป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิริยาและสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกัน ตัวเร่งปฏิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิริยาชัดเจน แต่มีข้อเสียคือ มักสลายตัวหรือเสียสภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

ปฏิริยาเอกพันธ์ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิริยาส่วนใหญ่มีความสามารถในการเลือกทำปฏิริยาสูงและไวต่อปฏิริยา โดยเฉพาะปฏิริยาที่คายความร้อน เนื่องจากสามารถกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าในระบบปฏิริยารวิพันธ์ที่มีตัวเร่งปฏิริยาเป็นของแข็ง แต่มีข้อเสียคือการแยกสารผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิริยาออกจากกันทำได้ยาก

2. ตัวเร่งปฏิริยารวิพันธ์ (Heterogeneous catalysts) คือตัวเร่งปฏิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างจากสารที่ทำปฏิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิริยาชนิดนี้สามารถแยกตัวเร่งปฏิริยาออกมาจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิริยาเอกพันธ์ มีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง ตารางที่ 2.8 เป็นการเปรียบเทียบสมบัติ และปัจจัยต่างๆ ของตัวเร่งปฏิริยาแบบเอกพันธ์

และวิธีพันธุ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์อยู่ในวิภาคเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูง และสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า อีกทั้งสภาวะ การทดลองที่ใช้ไม่รุนแรง แต่ข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำ ได้ยาก วิธีการที่ใช้ส่วนใหญ่คือ การกลั่น หรือการสกัดด้วยตัวทำละลาย และการนำตัวเร่งปฏิกิริยา กลับมาใช้ใหม่ทำได้ยากกว่า และอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์สั้นกว่า

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพันธุคือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่ง ปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิ และ/หรือ ความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการ ใช้งานที่ยาวนานและอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า

ตารางที่ 2.8 การเปรียบเทียบปัจจัยในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์และวิธีพันธุ [จตุพรและนุรักษ์, 2547]

ปัจจัย	การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์	การเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีพันธุ
กัมมันตภาพเมื่อเทียบปริมาณโลหะที่เท่ากัน	สูง	แปรค่าได้
สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา	สูง	แปรค่าได้
สภาวะของปฏิกิริยา	ไม่รุนแรง	รุนแรง
อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา	แปรค่าได้	นาน
ความไวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเป็นพิษ	ต่ำ	สูง
ปัญหาจากการแพร่	ไม่มี	อาจมีผล
การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้งาน	ทำไม่ได้	ราคาแพง
การปรับสมบัติเชิงโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาโดย	ทำไม่ได้	อาจทำได้
การเปลี่ยนอะตอมที่เป็นองค์ประกอบ		

### 2.6.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพันธุ

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบกัมมันต์ ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา (active component) และตัวรองรับ (support) หรือตัวพา (carrier) มักเป็น วัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้การกระจายตัวของสารว่องไวง่าย ต่อการเกิดปฏิกิริยา แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยา อาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว

ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่า โปรโมเตอร์ (promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ลงไปปริมาณน้อย ๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทาง เคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (activity) สัดส่วนการเลือกทำ ปฏิกิริยา (selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.6.3 ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Support)

ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหนึ่ง สามารถแบ่งองค์ประกอบได้เป็นสองส่วนใหญ่ ส่วนแรกคือ ส่วนของสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโดยมากมักเป็นเม็ดโลหะ และส่วนที่สองคือ ส่วนของสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวรองรับ ซึ่งมีหน้าที่เปรียบเหมือนฐานรองรับให้โลหะกระจายตัวอยู่ การกระจายตัว (dispersion) ของโลหะมีผลทำให้พื้นที่ผิวของโลหะที่สามารถสัมผัสกับวัฏภาคแก๊ส (gas phase) ได้เพิ่มมากขึ้น สามารถแบ่งชนิดของตัวรองรับ ได้ 2 ชนิดด้วยกัน คือ

1. ตัวรองรับที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน (porous support)
2. ตัวรองรับที่มีโครงสร้างไม่เป็นรูพรุน (nonporous support)

โดยปกติแล้ว คุณสมบัติของตัวรองรับจะมีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงควรเลือกใช้ตัวรองรับให้เหมาะสม โดยพิจารณาปัจจัยต่างๆ ต่อไปนี้

1. ตัวรองรับที่ใช้นั้นต้องเป็นสารที่ไม่ไวต่อปฏิกิริยาอื่นๆ นอกเหนือจากปฏิกิริยาที่ต้องการ
2. ตัวรองรับมีสมบัติเชิงกลและเชิงกายภาพ เช่น ความแข็ง ความทนทานต่อแรงอัดแรงกระแทก การนำความร้อน เป็นต้น ตรงตามความต้องการ
3. ไม่เปลี่ยนแปลงสภาพภายใต้การทำงาน และสามารถถูกปรับสภาพเมื่อนำกลับมาใช้ใหม่ (regenerate) ได้
4. ปกติแล้วตัวรองรับที่สมควรรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูง แต่อาจไม่จำเป็นเสมอไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับการใช้งาน
5. มีราคาไม่แพงจนเกินไป

นอกจากนี้ในการดูดซับโลหะลงบนตัวรองรับ มีตัวแปรอื่นๆ ที่จะต้องพิจารณาอีก เช่น จุดที่ตัวรองรับมีความเป็นกลาง (isoelectric point) ค่าความเป็นกรดเป็นด่างของสารละลายและไอออนที่ถูกดูดซับ (เพราะถ้าตัวรองรับมีพื้นที่ผิวน้อยจะทำให้พื้นที่ในการดูดซับไอออนน้อยด้วย) เป็นต้น

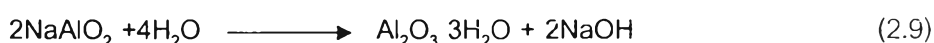
สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือการมีพื้นที่ผิวสูงสำหรับการกระจายตัวของสารกัมมันต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีหนึ่งที่พบบ่อยจะมีองค์ประกอบกัมมันต์ จับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดี ได้แก่ ซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) หรือ อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) ซีโอไลต์ (zeolite) ไททาเนีย ( $\text{TiO}_2$ )



## 1. อะลูมินา ( alumina )

อะลูมินาซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ  $Al_2O_3$  เป็นตัวรับรองที่นิยมใช้มากตัวหนึ่ง เนื่องจากราคาไม่แพงสามารถเตรียมให้มีขนาดอนุภาคเล็กได้ง่ายอีกทั้งในการเตรียมสามารถกำหนดพื้นที่ผิวและการกระจายของรูพรุนได้ตามต้องการ อะลูมินาที่มีจำหน่ายมีพื้นที่ผิวระหว่าง  $100-600 \text{ m}^2/\text{g}$  การที่ของแข็งที่มีความพรุนสูงทำให้มีพื้นที่ผิวภายในสูง ทำให้อนุภาคของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดี และเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ส่วนของแข็งที่ทึบแน่นไม่เหมาะกับการใช้ทำตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะมีพื้นที่ผิวดำ

การผลิตอะลูมินาในระดับอุตสาหกรรม ใช้วัตถุดิบคือแร่บอกไซต์ ( Bauxite) โดยใช้กระบวนการเบย์เยอร์ (Bayer process) โดยนำแร่บอกไซต์ที่กำจัดสิ่งเจือปนแล้วมาละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำให้เกิดสารละลายโซเดียมอะลูมิเนต และตะกอนที่ประกอบด้วยซิลิกาและเหล็กเมื่อแยกตะกอนออกไปแล้วนำสารละลายมาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นอะลูมินาไตรไฮเดรต ดังสมการ 2.9



อะลูมินามีหลายวัฏภาคที่นิยมใช้เป็นตัวรับในอุตสาหกรรม คือแกมมาอะลูมินา ซึ่งเตรียมได้จากการกำจัดน้ำจากอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $900^\circ\text{C}$  แกมมาอะลูมินามีความพรุน ทำให้พื้นที่ผิวสูง จึงเป็นที่นิยมในการใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนวัฏภาคที่เสถียรที่สุดคือแอลฟาอะลูมินา ซึ่งไม่มีรูพรุนที่ภาวะทั่วไปแกมมาอะลูมินาจะไม่เปลี่ยนวัฏภาคไปเป็นแอลฟาอะลูมินา

ถ้านำอะลูมินาไปสัมผัสความชื้นจะเกิดการดูดซับทำให้ผิวน้ำคลุมไปด้วยโมเลกุลของน้ำและเมื่อนำไปอบ  $100$  ถึง  $150^\circ\text{C}$  จะเกิดการคายโมเลกุลของน้ำ แต่ยังมีหมู่ไฮดรอกซิล ( $-OH$ ) อยู่ทำให้อะลูมินามีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดแบบอ่อน การแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $300^\circ\text{C}$  การกำจัดน้ำจะทำให้ลดตำแหน่งที่เป็นกรดแบบบรอนสเตด

## 2. ซิลิกา (Silica)

ซิลิกามีสูตรทั่วไปคือ  $SiO_2$  ประกอบด้วยอะตอมซิลิกอนจับอยู่กับอะตอมออกซิเจนจำนวน 4 อะตอม ซึ่งใช้ร่วมกับซิลิกอนอะตอมอื่น ซิลิกาเป็นสารเฉื่อย ไม่มีพิษ ใช้เป็นตัวดูดความชื้น ตัวดูดซับและใช้เป็นวัสดุในการบรรจุคอลัมน์ในโครมาโทกราฟี

ซิลิกามีหลายรูป แต่โครงสร้างที่มีความพรุนมาก ได้แก่ ซิลิกาเจล ซึ่งเตรียมได้จากสารละลายโซเดียมซิลิเกต (sodium silicate) เรียกว่า วอเตอร์กลาส (Water glass) ซึ่งประกอบด้วย  $Na_2SiO_4$  และ  $Na_2SiO_3$  เมื่อทำให้กลายเป็นกรดซิลิสิก (silicic acid) ซึ่งมีสูตรคือ  $Si(OH)_4$  จะเกิดการ

พอลิเมอร์เซชันเกิดพันธะ Si - O - Si ขึ้นกลายเป็นซิลิกาที่มีน้ำ (hydrated silica) อย่างรวดเร็วซึ่งสามารถกำจัดโมเลกุลของน้ำออกไปได้โดยการให้ความร้อน ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ เรียกว่า ซีโรเจล (xerogel) หรือซิลิกาพรุน (porous silica) หรือซิลิกาเจล ซึ่งที่ผิวหน้าจะประกอบด้วยหมู่ซิลานอล (silanol groups, Si-OH) และอาจมีน้ำที่ดูดซับแบบกายภาพอยู่ โมเลกุลของน้ำสามารถกำจัดได้โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิระหว่าง 150-200 °C ถ้าเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอีก หมู่ซิลานอลจะถูกเปลี่ยนเป็นหมู่ซิลอกเซน (siloxane, Si - O - Si) ดังสมการ 2.7



ซิลิกาในรูปอื่นๆ เช่น 1) ซิลิกาที่อยู่ในรูปคอลลอยด์ (colloidal silica) 2) คีเซลเกอร์ (kieselguhr หรือ diatomaceous Earth) จากเปลือกของไดอะตอม (diatoms) ซึ่งเป็นพืชน้ำจืดมีโบราณสายพันธุ์ใกล้เคียงกับพวกสาหร่ายประกอบด้วยซิลิกาประมาณ 88 เปอร์เซ็นต์ ถ้าต้องการนำซิลิกาจากไดอะตอมมาใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา ต้องผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ก่อน 3) ฟูมซิลิกา (fumed silica) เป็นซิลิกาซึ่งมีความบริสุทธิ์สูงที่ไม่พรุน เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ  $\text{SiCl}_4$  ในเปลวไฟของออกซิเจนและไฮโดรเจน

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างอะลูมินากับซิลิกา อะลูมินาสามารถละลายได้ในกรดหรืออ่อนนุ่มลงในสภาพที่เป็นกรดในขณะที่ซิลิกาจะมีความเสถียรและเฉื่อยในระหว่างการแคลไซน์

ตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิลิกาเป็นตัวรองรับได้แก่ ปฏิกิริยาไดเมอไรเซชันของเอทิลีน การสังเคราะห์กรดอะคริลิก (acrylic acid) จากการออกซิเดชันของโพรพิลีน การเลือกเติมไฮโดรเจนในฟีนอล (phenol) เพื่อให้ได้ไซโคลเฮกซันอล (cyclohexanol)

#### 2.6.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

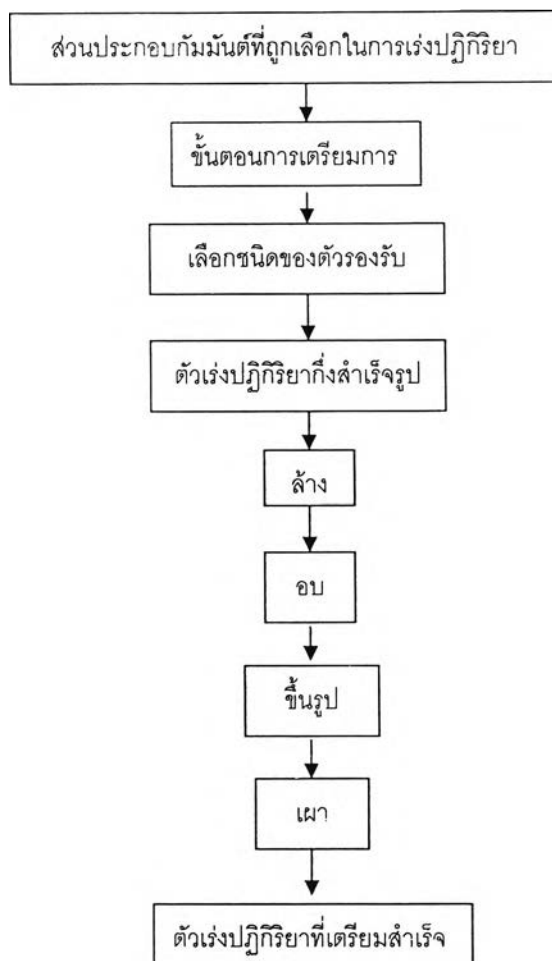
สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับกรรมวิธีที่ใช้ในการเตรียม การเตรียมแต่ละครั้งควรมุ่งถึงสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ พื้นที่ผิว เสถียรภาพ และความทนทาน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมักจะประกอบด้วยสารกัมมันต์หลักที่สามารถเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับ และในบางกรณีอาจมีการเติมตัวส่งเสริม (promoter) เนื่องจากการทำงานในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะต้องอาศัยพื้นผิว ดังนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นมีพื้นที่ผิวมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ ขั้นตอนโดยทั่วไปในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.3

ขั้นตอนในการเตรียมการก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการสำรวจรวบรวมข้อมูลต่าง ๆ จากวารสารวิชาการ และเตรียมสารเคมี และอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ต้องใช้ใน

การเตรียมตัวเร่งปฏิริยานั้น ขั้นตอนต่อไปจะเลือกชนิดของตัวรองรับและผลิตตัวเร่งปฏิริยาถึงสำเร็จรูป การเตรียมตัวเร่งปฏิริยาถึงสำเร็จรูปนี้สามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน คือ วิธีอิมเพกเนชัน (impregnation) วิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) วิธีคลุกเคล้า (kneading) วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) และวิธีหลอมเหลว (melting) เป็นต้น และหลังจากที่เตรียมตัวเร่งปฏิริยาถึงสำเร็จรูปเรียบร้อยแล้ว ก็อาจจำเป็นที่จะต้องทำการล้างซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้น้ำ เพื่อกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออก ในกรณีที่ส่วนประกอบหลักที่เป็นตัวเร่งปฏิริยาหลักสามารถละลายน้ำได้ ดังนั้นเราอาจจะต้องตรวจสอบปริมาณของส่วนประกอบหลักเหล่านี้ ที่จะละลายหายไปเพื่อปรับปริมาณการใช้วัตถุดิบในตอนแรก หรือจำเป็นต้องใช้สารอื่นที่ไม่ใช่ น้ำล้างแทน ต่อจากนั้นจะทำการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆ ที่อุณหภูมิ 80-300 °C ข้อควรระวังในขณะที่ทำการอบแห้ง คือ การเกิดความไม่สม่ำเสมอในการกระจายตัวของส่วนประกอบหลักที่ฉาบบนตัวรองรับ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในกรณีที่ส่วนประกอบหลักและตัวรองรับมีค่าสัมพรรคภาพ (affinity) ที่ต่ำ ก็จะทำให้ส่วนประกอบหลักเกิดการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอขึ้นบนตัวรองรับได้ ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาเช่นนี้ เราสามารถทำได้โดยการอบแห้งที่อุณหภูมิต่ำและใช้เวลาในการอบให้นานมากยิ่งขึ้น

ในขั้นสุดท้ายของการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาจะทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิริยาโดยการเผาตัวเร่งปฏิริยาถึงสำเร็จรูปภายใต้ภาวะออกซิโดซ์หรือรีดิวซ์ หรืออาจจะมีไอน้ำพร้อมทั้งกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออกไป นอกจากจุดประสงค์เพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิริยาแล้ว ในขั้นสุดท้ายอาจจะทำขึ้นเพื่อเพิ่มค่าการเลือก (selectivity) ของปฏิริยาให้สูงขึ้น โดยการปรับความแรงของตำแหน่งก่อกัมมันต์ด้วยการทำให้ตัวเร่งปฏิริยาบางส่วนเกิดการ sintering ถ้าการเผาถูกดำเนินภายใต้ภาวะที่มีอากาศ เกลือของโลหะหรือเกลือไฮดรอกไซด์ของโลหะจะเปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์ และถ้าโลหะออกไซด์นั้นถูกรีดิวซ์อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงก็จะทำให้เกิดเป็นโลหะขึ้น ข้อควรระวังคือ ภาวะบรรยากาศที่ใช้ในขณะที่ให้ความร้อนนั้นแม้จะทำที่อุณหภูมิเดียวกัน ก็จะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิริยาได้เช่นกัน



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนโดยทั่วไปในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [สมชัย, 2547]

### 1. วิธีอิมเพรกเนชัน (impregnation)

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับวิธีหนึ่ง ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันมากที่สุด วิธี impregnation เป็นวิธีการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์หลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการทำให้ตัวรองรับชุ่มด้วยสารละลายนั้น ซึ่งสามารถแบ่งออกได้ 5 วิธี แสดงดังรูปที่ 2.4 คือ

#### 1.1 วิธีดูดซับ adsorption

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ ก่อนการเตรียมจะต้องตรวจสอบดูว่า ตัวรองรับที่เลือกใช้สามารถดูดซับสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไอออนของโลหะได้มากน้อยเพียงใด หลังจากนั้นจึงทำการดูดซับภายใต้สภาวะที่จะทำให้ปริมาณการดูดซับต่ำกว่าการดูดซับอิ่มตัว เพื่อให้มั่นใจว่าปริมาณของสารทั้งหมดถูกดูดซับจนหมด แต่ถ้การดูดซับถูกกระทำขึ้นโดยการแช่ตัวรองรับในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินกว่าปริมาณการดูดซับที่อิ่มตัว และ

ตามด้วยการกรองเอาส่วนที่เกินออกแล้ว เราจะเรียกวิธีนี้ว่า การดูดซับที่สภาวะสมดุล (equilibrium adsorption)

### 1.2 วิธี pore filling

การเตรียมโดยวิธีนี้ ผู้เตรียมจะต้องวัดหาปริมาตรของรูพรุนภายในตัวรองรับก่อน หลังจากนั้นก็จะเติมสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุน ซึ่งตัวรองรับก็จะดูดเอาสารละลายเหล่านั้นเข้าไปในรูพรุน

### 1.3 วิธี incipient wetness

วิธีนี้เป็นวิธีการทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มไปพร้อม ๆ กับการวัดปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับนั้นกรรมวิธี คือ เราจะกวนตัวรองรับไปพร้อม ๆ กับหยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยบิวเรตลงบนพื้นผิวของตัวรองรับ จนกระทั่งตัวรองรับนั้นเปียกอย่างทั่วถึง แต่ไม่เหลือมากจนเกินไปปริมาณการฉาบสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย

### 1.4 วิธีการระเหยจนแห้ง (evaporation to dryness)

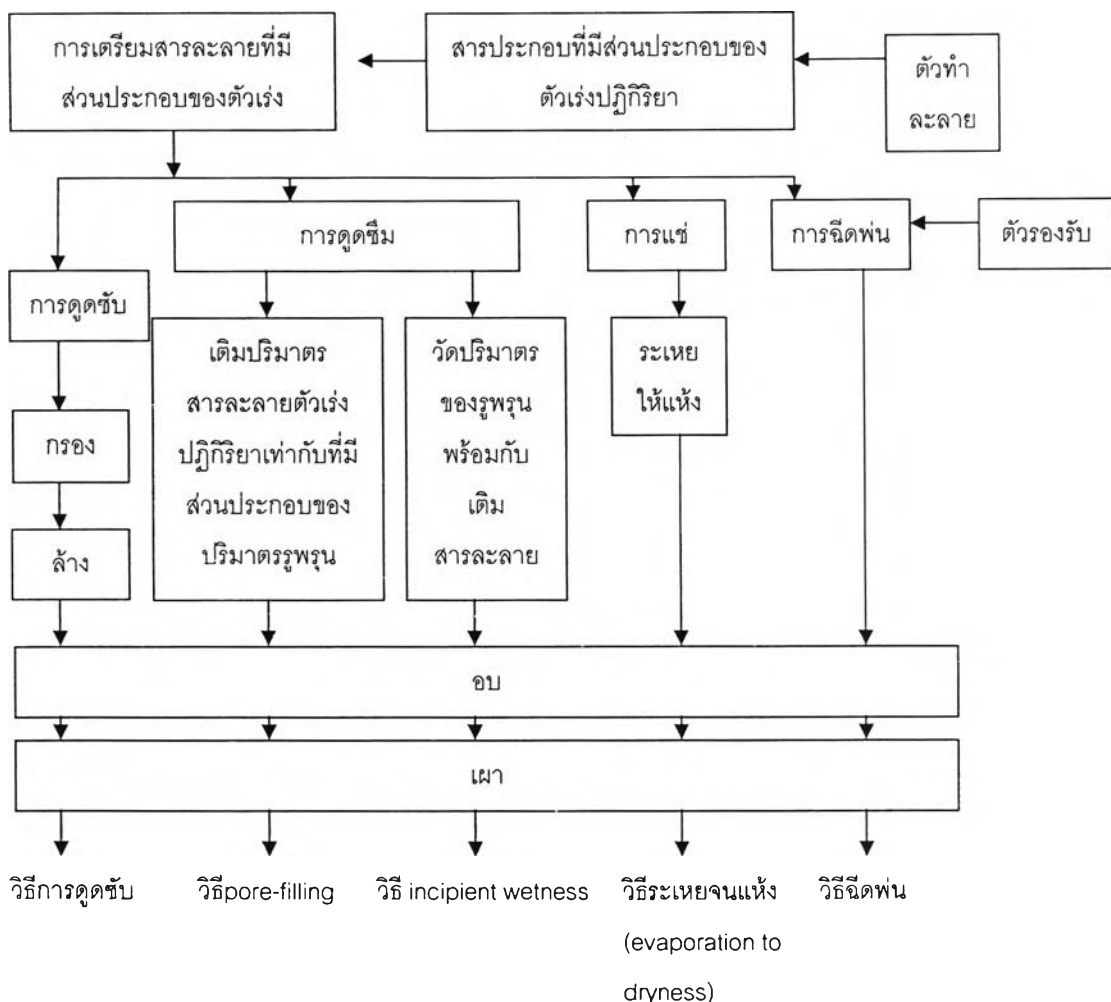
วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและนำขึ้นวางบนอ่างน้ำร้อน ทำการกวนไปพร้อม ๆ กับให้ความร้อนตัวทำละลาย (เช่น น้ำ) จะถูกระเหยจนกระทั่งส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแห้งติดอยู่บนตัวรองรับ วิธีนี้เหมาะสำหรับใช้ในกรณีที่ต้องการให้ปริมาณการฉาบมีจำนวนมาก ๆ หรือในกรณีที่สัมพรรคภาพ (affinity) ระหว่างตัวรองรับและสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือ ยากที่จะทำให้การกระจายตัวส่วนประกอบเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ

### 1.5 วิธีฉีดพ่น (spray)

วิธีการนี้จะทำโดยการใส่ตัวรองรับเข้าไปในเครื่องระเหย และการทำกวนไปพร้อม ๆ กับระบายแก๊สออกจากเครื่องระเหยนั่น หลังจากนั้นทำการฉีดพ่นสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับไปพร้อม ๆ กับอบให้แห้ง

จากวิธีต่างๆ ที่กล่าวข้างต้น จะเห็นได้ว่า วิธีอิมเพกเนชัน เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างง่าย และสามารถควบคุมปริมาณการฉาบของสารได้ ข้อควรระวัง นอกจากวิธีการดูดซับแล้ว จะไม่มีกระบวนการล้าง ดังนั้นถ้ามีส่วนประกอบที่ไม่ต้องการปะปนอยู่แล้ว ส่วนประกอบนี้ไม่สามารถถูกกำจัดออกได้ และเมื่อทำการอบหรือเผา ก็จะทำให้เกิดเป็นสิ่งปนเปื้อนหลงเหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา และความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างตัวรองรับและสารที่มี

ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะมีผลกระทบต่อลักษณะการกระจายของส่วนประกอบ

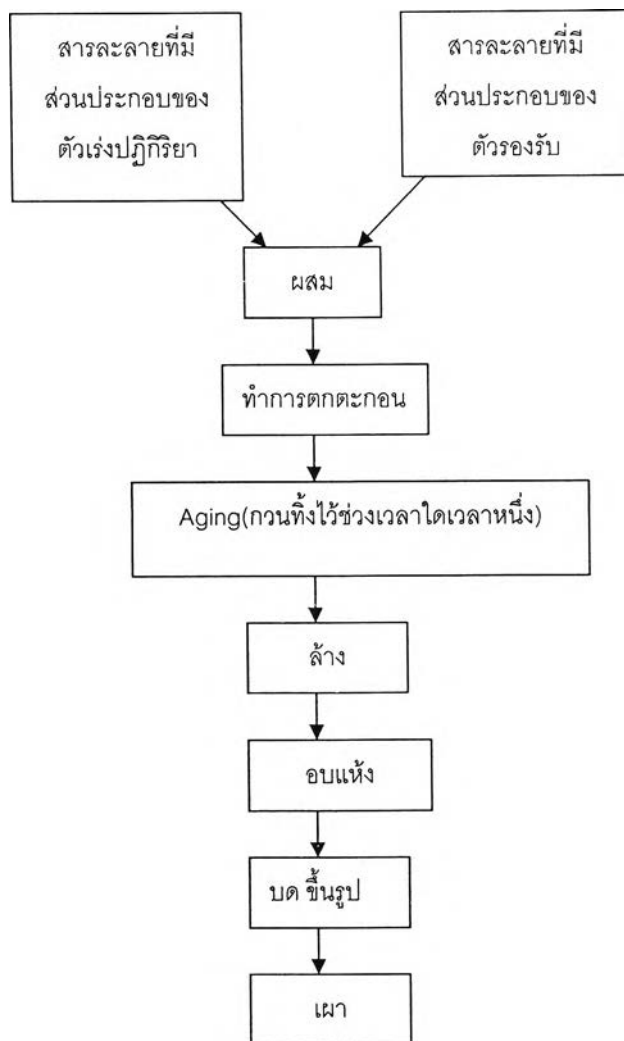


รูปที่ 2.4 แผนภาพของวิธีอิมเพรคเนชัน [สมชัย, 2546]

## 2. วิธีการตกตะกอน

### 2.1 วิธีการตกตะกอนร่วม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นสามารถทำได้คือการนำเอาสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 1 ชนิดและสารละลายที่มี 1 ชนิด และสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวรองรับผสมเข้าด้วยกันหลังจากนั้นทำการเติมสารก่อตกตะกอน (precipitant) ลงไป ในบางครั้งการตกตะกอนร่วมอาจจะมีเพียงส่วนประกอบของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 2 ชนิดเท่านั้น โดยไม่มีส่วนประกอบของตัวรองรับก็ได้ หลังจากที่ได้ตะกอนแล้วก็จะทำการล้าง อบ ขึ้นรูป และเผาต่อไป แสดงดังรูป 2.5



รูปที่ 2.5 แผนภาพของวิธีตตะกอนร่วม [สมชัย, 2546]

## 2.2 วิธีตตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ

วิธีการนี้สามารถทำได้ คือ เติมตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของ ตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นทำการกวนไปพร้อม ๆ กับเติมสารก่อตะกอน ส่วนประกอบของตัวเร่ง ปฏิกิริยาจะก่อตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ ต่อจากนั้น จะทำการล้างสารก่อตะกอนที่มากเกินไป หรือแอนไอออนออกด้วยน้ำ พร้อมทั้งทำการอบและเผาต่อไป ตัวรองรับที่ใช้ อาจจะมีลักษณะเป็นเม็ด ผง hydrogel หรือ hydrosol

## 3 วิธีการคลุกเคล้า (kneading)

เริ่มด้วยการเตรียมตตะกอนของส่วนประกอบที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจจะมีมากกว่า 1 ชนิดก่อน หลังจากนั้นจึงเติมตัวรองรับที่มีลักษณะเป็นผงหรือ hydrogel หรือ hydrosol ผสมลงไปกับตตะกอนดังกล่าวที่ได้เตรียมขึ้น นอกจากนี้ยังอาจจะมีการเติมสารยึดเหนี่ยว เช่น น้ำ ผสม

ลงไปด้วย หลังจากนั้นจะทำการคลุกเคล้าด้วยเครื่อง ball mill วิธีนี้จะทำให้ได้ส่วนผสมที่ค่อนข้างมีความสม่ำเสมอดี

#### 4 วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange)

ตัวรองรับที่สามารถถูกนำมาใช้ในการเตรียมโดยวิธีนี้ จะต้องมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้ เช่น ซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ ซิลิกา ซิลิกาอะลูมินา เรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออน และถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดไนตริก เป็นต้น การเตรียมโดยวิธีนี้จะมีข้อดี คือ ทำให้การกระจายตัวของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับสูง เนื่องจากแคตไอออนของโลหะจะหยุดนิ่งอยู่บนตัวรองรับนั้น ดังนั้นปริมาณการจับจึงขึ้นอยู่กับปริมาณแคตไอออนของตัวรองรับที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับแคตไอออนของโลหะนั้นได้ โดยไม่สามารถจับได้เกินกว่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมโดยวิธีนี้ คือ โลหะที่มีค่า เช่น Pt, Pd เป็นต้น

#### 2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Schuchardt และคณะ (1998) ศึกษาและรวบรวมการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ เพื่อแสดงถึงข้อดีข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรดแก่ เช่น  $H_2SO_3$  และ  $H_2SO_4$  จะให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่สูงมากแต่จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่า 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสอินทรีย์ เช่น  $CH_3ONa$ ,  $NaOH$ , และ  $KOH$  ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่สูง และเวลาในการทำปฏิกิริยาประมาณ 30 นาที แต่พบกับปัญหาการเกิดสบู่ทำให้การแยกกลีเซอรอลและล้างผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก นอกจากนี้ยังมีการใช้  $Na_2CO_3$  หรือ  $K_2CO_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ต่ำลงเล็กน้อย แต่ช่วยลดการเกิดสบู่ได้มากเนื่องจากการเกิดไบคาร์บอเนต ( $bicarbonate, HCO_3^-$ ) แทนการเกิดน้ำในขั้นตอนการละลายตัวเร่งปฏิกิริยาในแอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์ไลเปสให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ และใช้เวลานานกว่า แต่สามารถรีไซเคิลได้ และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) ทำให้ลดขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสอินทรีย์ เช่น สารประกอบเอมีน (amines), อนุพันธ์ของพิเพอริดีน, ไพริดีน และ กัวนินิดีน (piperidine, pyridine and guanidine derivatives) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ต่ำกว่าเบสอินทรีย์เล็กน้อยและลดการเกิดสบู่ได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ที่ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ดีที่สุดคือ อนุพันธ์ของกัวนินิดีน จึงพัฒนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ด้วยการนำพอลิเมอร์อินทรีย์มาปรับปรุงสภาพผิว (surface modification) ด้วยเบสดังกล่าว พบว่ามีการทดลองใช้พอลิสไตรีน (polystyrenes) เป็นโครงสร้างหลักสามารถทำได้ แต่มีกระบวนการสังเคราะห์ยุ่งยากมากและทำให้ความสามารถในการเร่ง



ปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ยังมีการสลายตัวได้ง่ายในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาหรือการปรับปรุงสภาพเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

Gryglewicz และคณะ (1999) ศึกษาและรวบรวมการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยใช้สารประกอบของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท พบว่าสามารถทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันน้ำมันเมล็ดเรพ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยที่แมกนีเซียมออกไซด์และแคลเซียมไฮดรอกไซด์จะไม่ทำปฏิกิริยา ซึ่งพบว่าโลหะแคลเซียมมีราคาถูกเมื่อเทียบกับโลหะอื่นๆ และในการทำปฏิกิริยาสามารถปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพดีได้ โดยการใช้เทคนิคคลื่นเหนือเสียง (ultrasound) เพื่อให้ไขมันและเมทานอลสามารถละลายกันได้ดี และการเติมตัวทำละลายร่วมเตตระไฮโดรฟูราน (THF) เพื่อช่วยให้การแพร่สารตั้งต้นไปสู่ตัวเร่งปฏิกิริยา และการละลายในวัฏภาคที่ต่างกันได้ดีขึ้น

Kim และคณะ (2004) ศึกษาและรวบรวมการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส  $\text{Na} / \text{NaOH} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ มีร้อยละผลได้สูง เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ ในตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ พบว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสัมพันธ์กับความแข็งแรงของตำแหน่งกัมมันต์ และการเติมตัวทำละลายร่วม เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยา โดยภาวะในการทำปฏิกิริยานี้คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อไขมันตัวเหลืองเป็น 9 ต่อ 1 และอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อออร์มัลเฮกเซน เป็น 5 ต่อ 1 ซึ่งการทำปฏิกิริยาดังกล่าวที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์สูงตามไปด้วย

Baba และคณะ (2005) ศึกษาและรวบรวมการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรโอเลอินกับเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส ซึ่งเป็นกลุ่มของเกลือโลหะแอลคาไล คือ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  และ  $\text{RbNO}_3$  บนตัวรองรับ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $34\% \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาได้สูงสุดให้ผลได้ของไตรโอเลอินร้อยละ 94 โดยที่ภาวะในการทดลองที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานี้คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและไตรโอเลอินเป็น 25 ต่อ 1 อุณหภูมิ  $60^\circ\text{C}$  ในเวลา 1 ชั่วโมง และเติมตัวทำละลายร่วมคือเตตระไฮโดรฟูราน (THF) เพื่อให้ไตรโอเลอิน เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีวัฏภาคต่างกันสามารถละลายได้ดีขึ้น

Jitputti และคณะ (2006) ศึกษาและรวบรวมการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดและเบส คือ  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} / \text{SnO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ ,  $\text{KNO}_3 / \text{KL zeolite}$  และ  $\text{KNO}_3 / \text{ZrO}_2$  โดยเตรียมและทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว จากผลการทดลองพบว่า  $\text{ZnO}$  และ  $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$  มี

ความสามารถสูงสุดในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว นอกจากนี้ยังพบอีกว่าในกรณีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันที่ใช้  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเวลาของการเกิดปฏิกิริยาเพียง 1 ชั่วโมงเพียงพอต่อการเปลี่ยนแปลงของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ในปริมาณสูงสุด ยิ่งไปกว่านั้น จากการทดลองพบว่า  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  เพียง 1 เปอร์เซ็นต์ เพียงพอต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันและให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้สูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาการนำ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ ซึ่งพบว่า  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ที่ใช้แล้วและไม่ได้ผ่านกระบวนการใดๆ ไม่สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มได้ อย่างไรก็ตาม  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ที่ใช้แล้วและผ่านการบำบัดสามารถนำกลับมาใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มได้