

บทที่ 4



ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.1. สมบัติของน้ำมันพืช

4.1.1 สมบัติทางกายภาพและเคมี

น้ำมันพืชที่นำมาศึกษา คือ น้ำมันเมล็ดในปาล์ม (palm kernel oil) และน้ำมันมะพร้าว (coconut oil) ผลการวิเคราะห์สมบัติของน้ำมันพืช ได้แก่ ความหนาแน่น (density) ความหนืด (kinematic viscosity) ปริมาณกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) ปริมาณความชื้น (moisture content) และค่าไอโอดีน (Iodine Value) แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สมบัติของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม และน้ำมันมะพร้าว

Properties	Palm kernel oil	Coconut oil
Density at 15°C (g/ml)	0.922	0.920
Kinematic Viscosity at 40°C (mm ² /s)	28.52	27.96
Free Fatty Acid (mg KOH / g oil) (as laulic acid)	0.05	0.18
Moisture Content (%)	0.1	0.19
Iodine Value (g I ₂ / 100 g oil)	17.55	8.35

จากตารางที่ 4.1. จะเห็นได้ว่าคุณสมบัติของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวมีคุณสมบัติใกล้เคียงกัน มีเพียงค่าไอโอดีนและปริมาณกรดไขมันอิสระเท่านั้นที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีปริมาณของกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงกว่า แต่มีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่าน้ำมันมะพร้าว

4.1.2 องค์ประกอบกรดไขมัน

จากการส่งวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันพืชทั้ง 2 ชนิด ที่สำนักวิจัยและพัฒนาวิทยาศาสตร์การเกษตรและแปรรูปผลผลิตเกษตร กรมวิชาการเกษตร ทำให้ชี้ชัดได้ว่าในน้ำมัน

เมล็ดในปาล์ม และน้ำมันมะพร้าวมีองค์ประกอบของกรดลอริก (C 12:0) เป็นองค์ประกอบหลัก คือ ร้อยละ 59.83 และ 51 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาถึงองค์ประกอบของกรดไขมันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม และน้ำมันมะพร้าว จะเห็นว่า น้ำมันเมล็ดในปาล์มมีร้อยละกรดไขมันอิ่มตัวรวม 91.85 จะประกอบด้วยกรดไขมันอิ่มตัวหลัก 3 ชนิดแรก คือ กรดลอริก (C 12:0) กรดไมริสติก (C 14:0) และกรดปาล์มิติก (C 16:0) และมีร้อยละของกรดไขมันไม่อิ่มตัวรวม 8.15 ซึ่งมีกรดโอเลอิก (C 18:1) เป็นองค์ประกอบหลัก ส่วนน้ำมันมะพร้าวมีร้อยละกรดไขมันอิ่มตัวร้อยละ 93.80 จะประกอบด้วยกรดไขมันอิ่มตัวหลัก 3 ชนิดแรก คือ กรดลอริก (C 12:0) กรดไมริสติก (C 14:0) และกรดคาร์พริลิก (C 8:0) และมีร้อยละของกรดไขมันไม่อิ่มตัวรวม 5.76 ซึ่งมีกรดโอเลอิก (C 18:1) เป็นองค์ประกอบหลัก โดยองค์ประกอบกรดไขมันสามารถคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม และน้ำมันมะพร้าว ได้ 677.60 และ 659.22 กรัม/โมล ตามลำดับ ดังแสดงในภาคผนวก ค

ตารางที่ 4.2 ชนิดและองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืชตัวอย่าง

Fatty acid	Composition	
	Palm kernel oil	Coconut oil
Fatty acid composition (%)		
C 6:0 Caproic acid	0.24	0.50
C 8:0 Caprylic acid	5.14	9.95
C10:0 Capric acid	4.82	7.90
C 12:0 Lauric acid	59.83	51.00
C 14:0 Myristic acid	14.92	16.46
C16:0 Palmitic acid	5.38	6.09
C 18:0 Stearic acid	1.52	1.90
Saturated	91.85	93.80
C 18:1 Oleic acid	6.87	4.94
C 18:2 Linoleic acid	1.28	0.82
Unsaturated	8.15	5.76
Total fatty acid composition	100	100
Molecular weight	677.60	659.22

4.1.3 สมบัติของน้ำมันพืชเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล

ผลการเปรียบเทียบน้ำมันพืชตัวอย่างกับน้ำมันดีเซล แสดงในตารางที่ 4.3 น้ำมันพืชตัวอย่าง 2 ชนิดมีสมบัติทางเชื้อเพลิงทางกายภาพและทางเคมีใกล้เคียงกัน เมื่อเปรียบเทียบสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชทั้งสองกับน้ำมันดีเซลพบว่าด้อยกว่าน้ำมันดีเซล เนื่องจากมีดัชนีซีเทนและค่าความร้อนต่ำกว่า ยกเว้นจุดวาบไฟที่มีค่าสูงกว่าซึ่งถือเป็นข้อได้เปรียบในเรื่องความปลอดภัยในการเก็บรักษา อย่างไรก็ตามความหนืดของน้ำมันพืชมีค่าสูงกว่ามาตรฐานแสดงให้เห็นว่าการใช้น้ำมันพืชตัวอย่างทั้งสองเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงจะก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์

ตารางที่ 4.3 สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชตัวอย่างเทียบกับน้ำมันดีเซล

Properties	Hi-speed diesel	Low-speed diesel	Palm kernel oil	Coconut oil
Kinematic Viscosity at 40 ^o C (cSt)	3.60	5.90	28.52	27.96
Specific Gravity at 15.6/15.6 °C	0.845	0.868	0.926	0.925
Cetane Index	51.20	47.60	34.50	33.20
Flash Point (°C)	75	78	297	274
Heating Value (MJ/kg)	43.70	42.10	37.54	37.18

4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวีโรพัพันธุ์ที่ใช้ในการทดลอง

ในการทดลองได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวีโรพัพันธุ์ เพื่อนำไปเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอล โดยสนใจที่จะศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส เนื่องจากภาวะในการเร่งปฏิกิริยาสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสจะเร่งปฏิกิริยาได้ในภาวะที่ไม่รุนแรง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด จะเร่งปฏิกิริยาได้ในภาวะที่รุนแรงกว่า [Schuchardt และคณะ, 1998] ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีอิมเพกเนชันของเกลือโลหะหมู่ 1 และ 2 ซึ่งแบ่งออกเป็น กลุ่มเกลือคาร์บอเนต (CO₃²⁻) ไฮดรอกไซด์ (OH⁻) และไนเตรต (NO₃²⁻) บนตัวรองรับที่มีสมบัติแตกต่างกัน คือ อะลูมินา (Al₂O₃) ซิลิกา-อะลูมินา (SiO₂-Al₂O₃) แมกนีเซียออกไซด์ (MgO) ไฮโดรทัลไซต์ (synthetic hydrotalcite: DHT-4A) และ ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในการทดลอง

Methods	Metal salts	Catalysts
Evaporation to dryness	Carbonate	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)
		$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.3-550-2)
		$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)
		$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.6-550-2)
		$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.65-550-2)
		$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.3-550-2)
		$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)
		$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.6-550-2)
		$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (25-550-2)
		$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)
		$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ (2.6-550-2)
		$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{HTL}$ (2.6-550-2)
		$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{activated carbon}$ (2.6-550-2)
		$\text{MgCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)
		$\text{CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)
		CaCO_3
		** CaCO_3 (450-4)
		$\text{BaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)
	BaCO_3	
	Hydroxide	$\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.3-550-2)
		$\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)
		$\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.6-550-2)
		$\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.3-550-2)
		$\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)
		$\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.6-550-2)
		$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)
		$\text{Ca}(\text{OH})_2$
		** $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (450-4)
		$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)
		$\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)

ตารางที่ 4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพ่นที่ใช้ในการทดลอง (ต่อ)

Methods	Metal salts	Catalysts
Incipient wetness	Nitrate	$\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4)
		$\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-4)
		$\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-650-4)
		$\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-850-4)
		$\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4)
		$\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-4)
		$\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-650-4)
		$\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-850-4)
		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4)
		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-4)
		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-650-4)
		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-850-4)
		** $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (450-4)
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4)
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-4)
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-650-4)
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-850-4)
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4)
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-4)
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{MgO}$ (2.6-450-4)
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{MgO}$ (2.6-550-4)
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{activated carbon}$ (2.6-300-2)
		Commercial
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$		
MgO		
Hydrotalcite		
Activated carbon		
Others		
		$\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)
		$\text{NaCH}_3\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)
		$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-2)

*ตัวเร่งปฏิกิริยา(A-B-C) คือ ปริมาณเกลือโลหะเทียบกับโลหะ 1 อะตอมบนตัวรองรับ 1 กรัม
(mmol/g-support as metal)-อุณหภูมิเคลไซน์ ($^{\circ}\text{C}$)-เวลาเคลไซน์ (hr.)

**ตัวเร่งปฏิกิริยา (D-E) คือ อุณหภูมิเคลไซน์ ($^{\circ}\text{C}$)-เวลาเคลไซน์ (hr.)

4.3 ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

4.3.1 สมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวรองรับ

ตัวรองรับแต่ละชนิดจะมีสมบัติความเป็นกรดและเบสแตกต่างกัน แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 สมบัติความเป็นกรด-เบส ของตัวรองรับ [จตุพรและนุรักษ์, 2547]

Sample	pK _a Range
Al ₂ O ₃	+3.3 to -5.6
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	<-8.2
MgO	>7.0
Hydrotalcite	>7.0
Activated carbon	-

4.3.2 สมบัติการละลายน้ำของเกลือโลหะ

การละลายน้ำเกลือโลหะแต่ละชนิดมีสมบัติการละลายน้ำแตกต่างกัน ตารางที่ 4.6 เป็นสมบัติการละลายน้ำของเกลือคาร์บอเนต ไฮดรอกไซด์ และไนเตรต ตามลำดับ

ตารางที่ 4.6 สมบัติการละลายน้ำของเกลือโลหะ [กรมควบคุมมลพิษ]

Type of metal salts	Metal salts	Solubility in water (g/100 ml)
Carbonate	Li ₂ CO ₃	0.015
	Na ₂ CO ₃	21 at 21 °C
	K ₂ CO ₃	soluble
	MgCO ₃	0.016
	CaCO ₃	<0.01
	BaCO ₃	insoluble
Hydroxide	NaOH	111 at 20 °C
	KOH	110 at 25 °C
	Mg(OH) ₂	insoluble
	Ca(OH) ₂	insoluble
	Ba(OH) ₂	5.6 at 15 °C
	Nitrate	LiNO ₃
	NaNO ₃	92.1 at 20 °C
	Mg(NO ₃).6H ₂ O	soluble
	Ca(NO ₃).4H ₂ O	121 at 18 °C

4.3.3 อุณหภูมิการสลายตัวและการหลอมเหลวของเกลือไนเตรด

เกลือไนเตรดของโลหะหมู่ 1 และ 2 จะมีอุณหภูมิการสลายตัวและการหลอมเหลวแตกต่างกัน แสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 อุณหภูมิการสลายตัวและการหลอมเหลวของเกลือไนเตรดของโลหะหมู่ 1 และ 2 [http://en.wikipedia.org/]

Metal nitrate salts	Decomposition Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Melting point Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
LiNO_3	600	255
NaNO_3	380	306.8
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	330	89
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	ND	45

4.3.4 ผลวิเคราะห์การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยวิธีบีอีที (BET)

ในการวิเคราะห์ตัวรองรับแต่ละชนิด เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว และขนาดของรูพรุนด้วยวิธีบีอีที (BET) แสดงผลวิเคราะห์ในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยวิธีบีอีที (BET)

Sample	Multipoint BET* (m^2/g)	Average pore diameter (A°)
Al_2O_3	83.16	86.12
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	344.56	67.02
MgO	54.62	148.37
Hydrotalcite	122.15	67.02
Activated carbon	1045.44	19.81

*BET surface area

จากตารางที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ตัวรองรับทั้ง 5 ชนิด พบว่า activated carbon มีพื้นที่ผิวสูงสุดคือ $1045 \text{ m}^2/\text{g}$ แต่มีขนาดรูพรุนต่ำสุดคือ 19.81 A° และ MgO มีพื้นที่ผิวต่ำสุดคือ $54.62 \text{ m}^2/\text{g}$ แต่มีขนาดรูพรุนสูงสุดคือ 148.37 A° สำหรับงานวิจัยนี้ต้องการทราบว่าตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนแตกต่างกัน จะมีผลต่อการเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอย่างไร

4.3.5 ผลวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF)

ตารางที่ 4.9 เป็นผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา $K_2CO_3/SiO_2-Al_2O_3$ (2.6-550-2) เนื่องจาก Peterson และคณะ (1986) พบว่าโลหะออกไซด์ของ K_2CO_3/Al_2O_3 และ K_2CO_3/MgO ละลายในตัวทำละลายเมทานอลและหลุดออกจากตัวรองรับ จึงคาดว่าโลหะออกไซด์ที่เตรียมจากเกลือโลหะ K_2CO_3 จะหลุดออกจากตัวรองรับ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์พบว่าปริมาณโลหะ K_2O หลังการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเหลือเพียงร้อยละ 31.59 คิดเป็นปริมาณหายไปร้อยละ 43.43

ตารางที่ 4.9 ผลของการวิเคราะห์ปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา $K_2CO_3/SiO_2-Al_2O_3$ (2.6-550-2) ด้วยเทคนิค XRF

Compound	Concentration in catalyst (%)	
	Before catalytic transesterification	After catalytic transesterification
Al_2O_3	4.60	7.23
SiO_2	39.66	61.00
SO_3	0.05	0.03
Cl	-	0.09
K_2O	55.65	31.59
Fe_2O_3	0.04	0.06

ตารางที่ 4.10 ผลของการวิเคราะห์ปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา $Na(NO_3)_2/Al_2O_3$ (2.6-550-4) ด้วยเทคนิค XRF.

Compound	Concentration in catalyst (%)	
	Before catalytic transesterification	After catalytic transesterification
Na_2O	13.74	4.10
Al_2O_3	85.09	94.89
SiO_2	0.61	0.70
K_2O	0.37	0.14
CaO	0.13	0.12
Fe_2O_3	0.04	0.05
CuO	0.02	-

ตารางที่ 4.11 ผลของการวิเคราะห์ปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4) ด้วยเทคนิค XRF

Compound	Concentration in catalyst (%)	
	Before catalytic transesterification	After catalytic transesterification
Na_2O	0.16	0.15
Al_2O_3	44.94	49.83
SiO_2	0.28	0.34
K_2O	0.25	-
CaO	54.33	49.63
Fe_2O_3	0.04	0.05

จากตารางที่ 4.10 และ 4.11 เป็นการวิเคราะห์ปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Na}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-4) และ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4) ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี จากผลการวิเคราะห์พบว่า ปริมาณโลหะ Na_2O หลังการเร่งปฏิกิริยามีปริมาณหายไปสูงถึงร้อยละ 70.15 ส่วนปริมาณโลหะ CaO หลังการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีปริมาณหายไปเพียงร้อยละ 8.65

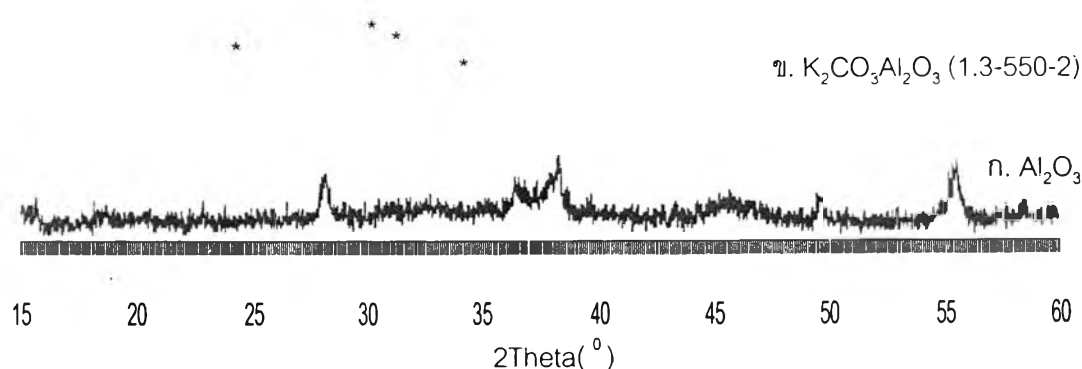
ตารางที่ 4.12 ผลของการวิเคราะห์ปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4) อุณหภูมิการอบ 120°C และอุณหภูมิการแคลไซน์ 450 550 650 และ 850°C ด้วยเทคนิค XRF

Compound	Concentration in catalyst calcined at different temperature (%)				
	120°C	450°C	550°C	650°C	850°C
Na_2O	0.12	0.14	0.13	0.16	0.14
Al_2O_3	46.21	53.16	54.33	56.31	57.48
SiO_2	0.37	0.32	0.54	0.32	0.39
K_2O	0.04	0.03	-	-	0.02
CaO	53.19	46.31	44.97	43.18	41.94
Fe_2O_3	0.07	0.04	0.03	0.03	0.03

ตารางที่ 4.12 เป็นผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ หลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 650 และ 850°C เปรียบเทียบกับปริมาณโลหะหลังการอบที่อุณหภูมิ 120°C จะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น ปริมาณโลหะ CaO จะลดลง

4.3.6 ผลวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)

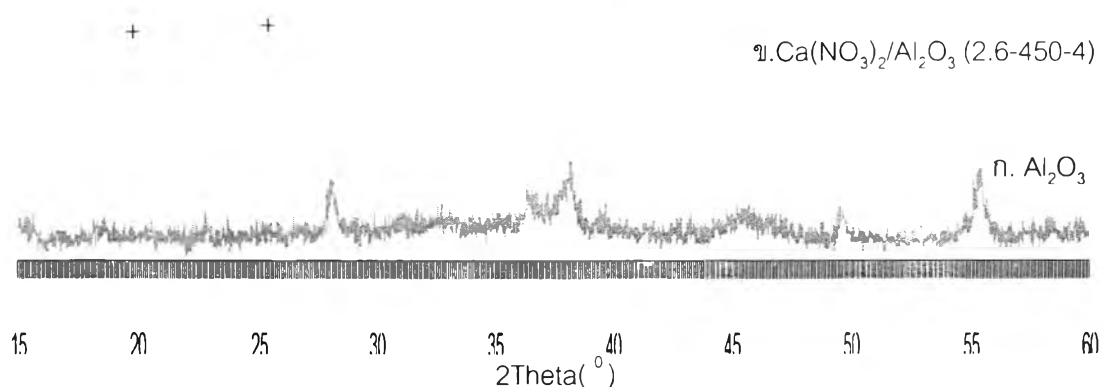
สำหรับงานวิจัยนี้ต้องการทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีเกลือโลหะฝังบนตัวรองรับจริงหรือไม่ จึงวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิค XRD จากรูปที่ 4.1 เป็นผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.3-550-2) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่งปฏิกิริยาให้ผลได้สูง เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับ Al_2O_3 จะเห็นว่ามีตำแหน่งพิกที่ต่างจากตำแหน่งพิกของ Al_2O_3 เกิดขึ้น แสดงว่าเป็นตำแหน่งพิกของ K_2CO_3 เช่นเดียวกันกับรูปที่ 4.2 เป็นผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาให้ผลได้สูง เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับ Al_2O_3 จะเห็นว่ามีตำแหน่งพิกที่ต่างจากตำแหน่งพิกของ Al_2O_3 นั่นก็แสดงว่าเป็นตำแหน่งพิกของ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นทั้ง 2 ชนิดมีเกลือโลหะฝังอยู่บนตัวรองรับจริง



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา (K_2CO_3)

ก. Al_2O_3

ข. $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.3-550-2)



รูปที่ 4.2 ผลวิเคราะห์โครงสร้างของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

ก. Al_2O_3

ข. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4)

4.4. ผลการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

4.4.1 การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยเกลือคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) และไฮดรอกไซด์ (OH^-) ของโลหะหมู่ 1 และ 2

การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยเกลือคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) และเกลือไฮดรอกไซด์ (OH^-) ของโลหะหมู่ 1 และ 2 พิจารณาเป็น 2 ส่วนคือ

ส่วนที่ 1 ทดสอบความเป็นไปได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอล ในหัวข้อ 1-3

ส่วนที่ 2 ปรับเปลี่ยนภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน ในหัวข้อ 4-6

1. ผลของชนิดเกลือโลหะ

ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยามีหลายชนิด ซึ่งออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ เช่น LiOH NaOH และ KOH สามารถละลายได้ดีในแอลกอฮอล์โมโนไฮดรอลิก (monohydric alcohol) แต่พบว่าเกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (สบู่) ได้ง่าย [Goto และคณะ, 2004] ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ของเกลือคาร์บอเนต และไฮดรอกไซด์ของโลหะหมู่ 1 และ 2 ซึ่งเตรียมให้อยู่ใน

ลักษณะของเกลือโลหะฝังบนตัวรองรับ โดยศึกษาตัวรองรับอะลูมินา (Al_2O_3) และทดสอบในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม เกลือโลหะที่ศึกษา แบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือ

ก. กลุ่มเกลือคาร์บอเนต

ข. กลุ่มเกลือไฮดรอกไซด์

ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ (methyl ester content) ที่ได้ เมื่อทดสอบการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ต่างชนิดกัน แสดงในตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของเกลือโลหะคาร์บอเนต และไฮดรอกไซด์ของโลหะหมู่ 1 และ 2 บนตัวรองรับอะลูมินา ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม; อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืชเป็น 20 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 60°C ในเวลา 3 ชั่วโมง

Type of metal salts	Catalysts	M.E content (%)
Carbonate	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-550-2)$	12.99
	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-550-2)$	86.88
	$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-550-2)$	95.02
	$\text{MgCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-550-2)$	1.53
	$\text{CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-550-2)$	2.02
	$\text{BaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-550-2)$	1.03
Hydroxide	$\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-550-2)$	20.9
	$\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-550-2)$	64.49
	$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-550-2)$	0
	$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-550-2)$	0.77
	$\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-550-2)$	0.85

จากตารางที่ 4.13 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเกลือคาร์บอเนต คือ $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-550-2)$ สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดถึงร้อยละ 95.02 เป็นเพราะว่า K_2CO_3 สามารถละลายในตัวทำละลายน้ำได้ดี ทำให้สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย และจากผลวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิค XRD ของ

$K_2CO_3/Al_2O_3(1.3-550-2)$ เปรียบเทียบกับ Al_2O_3 แสดงในรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่ามีเกลือโลหะ K_2CO_3 ผังบนตัวรองรับ Al_2O_3 จริง เมื่อเปรียบเทียบผลร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาด้วยเกลือโลหะชนิดอื่นของโลหะหมู่ 1 และ 2 พบว่าได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำกว่ามาก จากตารางที่ 4.6 พบว่า Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , $MgCO_3$ และ $CaCO_3$ มีสมบัติละลายน้ำได้เล็กน้อย ส่วน $BaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ และ $Ba(OH)_2$ มีสมบัติไม่ละลายน้ำ ส่งผลให้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเกลือโลหะผังบนตัวรองรับเตรียมได้ไม่ดี เป็นสาเหตุให้สารละลายของเกลือโลหะไม่สามารถแพร่ผ่านเข้าไปเติมเต็มรูพรุนของตัวรองรับได้ ส่วนเกลือโลหะ $NaOH$ และ KOH สามารถละลายน้ำได้ดี แต่ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ไม่สูง อาจเนื่องมาจากการแพร่ผ่านของเกลือโลหะเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ โลหะอาจติดอยู่เฉพาะส่วนผิวของรูพรุน ทำให้ผลึกเกิดขึ้นเฉพาะส่วนผิวของรูพรุน [วิทยา,2534]

เพื่อเปรียบเทียบผลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาในตารางที่ 4.13 จึงทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของเกลือโลหะของแข็ง (สมบัติไม่ละลายหรือละลายน้ำได้น้อยมากจากตารางที่ 4.6) และที่มีสมบัติเป็นตัวรองรับ เพื่อนำไปเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มกับเมทานอลที่ภาวะการทำปฏิกิริยาเดียวกัน แสดงในตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.14 ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากเกลือโลหะของแข็งและตัวรองรับ ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม; อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 20 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 60°C ในเวลา 3 ชั่วโมง

Type of catalysts	Catalysts	M.E content (%)
Metal salts	$MgCO_3$	0
	$CaCO_3$	0
	$BaCO_3$	0
	$Mg(OH)_2$	0
	$Ca(OH)_2$	0
Supports	Al_2O_3	0
	$SiO_2-Al_2O_3$	0
	MgO	0
	Hydrotalcite	0
	Activated carbon	0

จากตารางที่ 4.14 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเกลือโลหะของแข็ง และที่มีสมบัติเป็นตัวรองรับ จะไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ ซึ่งต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยนำเกลือโลหะฝังบนตัวรองรับ ทำให้ชี้ชัดได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี นอกจากนี้ได้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละที่ประกอบด้วยเกลือโลหะชนิดอื่นบนตัวรองรับ แสดงในตารางที่ 4.15

ตารางที่ 4.15 ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากเกลือโลหะชนิดอื่นบนตัวรองรับอะลูมินา ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม; อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืชเป็น 20 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 60 °C ในเวลา 3 ชั่วโมง

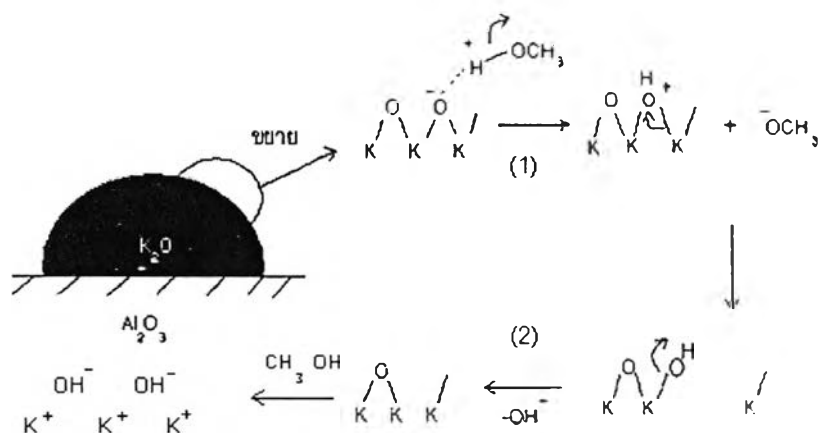
Catalysts	M.E content (%)
CH ₃ ONa/Al ₂ O ₃ (2.6-550-2)	1.07
KF/Al ₂ O ₃ (2.6-550-2)	0.67

จากตารางที่ 4.15 แสดงให้เห็นว่า เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CH₃ONa/Al₂O₃(2.6-550-2) มีค่าต่ำมาก จากงานวิจัยของ Freedman และคณะ (1986) พบว่า CH₃ONa จะให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่สูงเกินร้อยละ 95 แต่ในการทดลองเมื่อนำมาเตรียมเป็น CH₃ONa/Al₂O₃ กลับทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงมาก และจากงานวิจัยของ Baba และคณะ (2005) พบว่า KF/Al₂O₃ สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรโกลีซินกับเมทานอล ที่ภาวะไม่รุนแรงได้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 91 แต่ KF/Al₂O₃(2.6-550-2) ที่ได้จากการทดลองในตารางที่ 4.15 ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำมาก ดังนั้นผลการทดลองที่ได้จากตารางที่ 4.14 และ 4.15 ทำให้ชี้ชัดได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละที่มีความเหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยาต้องประกอบด้วยสมบัติหลายประการ เช่น ชนิดของเกลือโลหะ ปริมาณของเกลือโลหะบนตัวรองรับ และสมบัติตัวรองรับ โดยงานวิจัยของ Peterson และคณะ (1986) พบว่าโลหะออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา K₂CO₃/Al₂O₃ และ K₂CO₃/MgO จะละลายในตัวทำละลายเมทานอล และหลุดออกจากตัวรองรับ จากตารางที่ 4.13 ตัวเร่งปฏิกิริยา K₂CO₃/Al₂O₃ ซึ่งให้ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงแตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นมาก อาจมีผลมาจากเกลือโลหะหลุดออก และผลจากการวิเคราะห์ปริมาณโลหะก่อนและหลังการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยเทคนิค XRF ในตารางที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่า K₂O หลังการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ผู้วิจัยเสนอว่ากลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา K₂CO₃/support ซึ่งเกิดบนพื้นผิวของ K₂O น่าจะเกิดเป็นลำดับดังนี้คือ

ขั้นที่ 1 CH_3OH เข้ามาชนกับ K_2O บนพื้นผิวเกิดเป็น KOH และ CH_3O

ขั้นที่ 2 KOH แยกตัวเป็น K^+ และ OH^- ละลายในเมทานอลและน้ำมัน

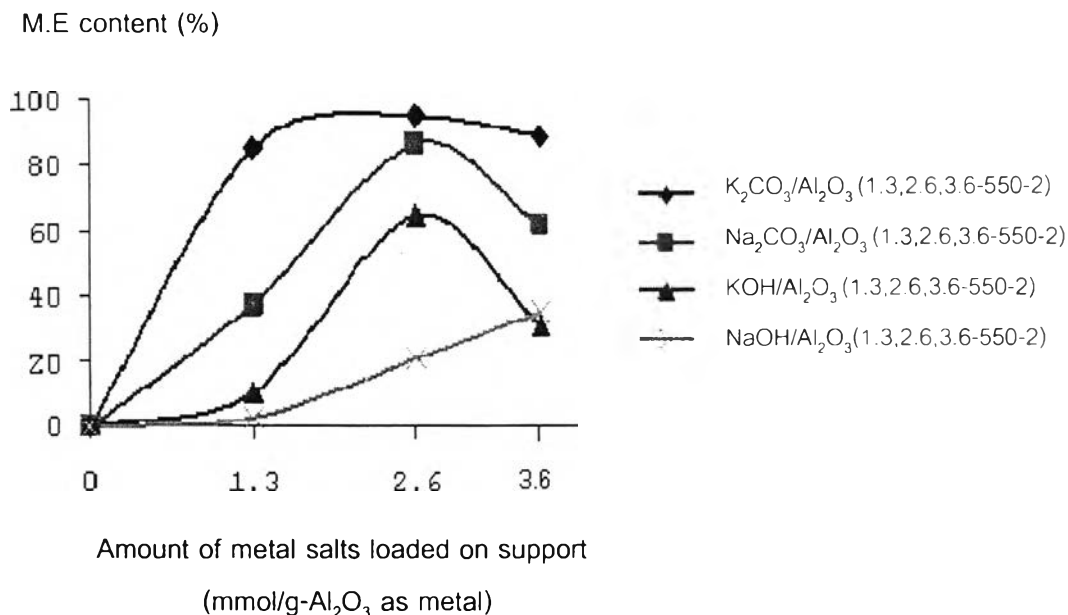
กลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดซ้ำในขั้นที่ 1 และ 2 ซึ่ง K^+ และ OH^- เมื่อหลุดออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในสารละลายแล้ว สามารถทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้และให้ผลได้สูง



รูปที่ 4.3 กลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{support}$

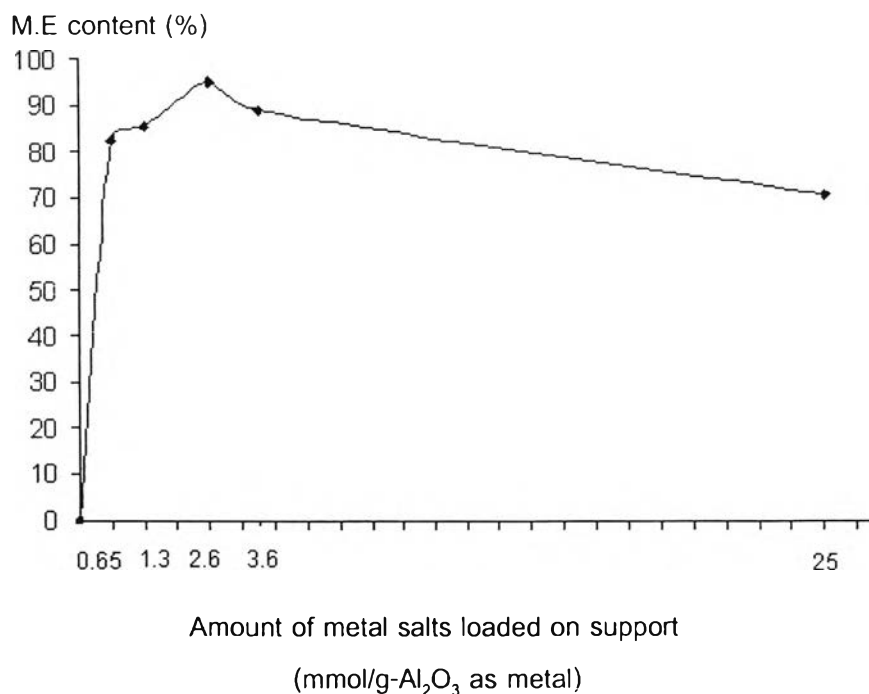
2. ผลของปริมาณของเกลือโลหะ

ปริมาณเกลือโลหะที่เหมาะสมบนตัวรองรับอะลูมินา ศึกษาโดยเกลือโลหะหมู่ 1 ของเกลือคาร์บอเนตและไฮดรอกไซด์ ที่มีสมบัติการละลายน้ำ เนื่องจากสามารถเตรียมเป็นสารละลายเกลือโลหะได้ง่าย ส่วนเกลือโลหะหมู่ 2 ของเกลือคาร์บอเนตและไฮดรอกไซด์มีสมบัติไม่ละลายน้ำหรือละลายน้ำได้น้อยมาก ทำให้ยากต่อการเตรียมเป็นสารละลายเกลือโลหะ ดังนั้นเกลือโลหะที่สนใจนำมาศึกษาคือ K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KOH และ NaOH ซึ่งนำมาฝังบนตัวรองรับ Al_2O_3 และทำการแปรเปลี่ยนปริมาณ 3 ค่า คือ 1.3 2.6 และ 3.6 มิลลิโมลเทียบกับโลหะ 1 อะตอมบนตัวรองรับ 1 กรัม ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากเกลือโลหะชนิดต่างๆ บนตัวรองรับ Al₂O₃ ที่มีปริมาณเกลือโลหะบนตัวรองรับแตกต่างกัน ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืชเป็น 20 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 60 °C ในเวลา 3 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่า K₂CO₃/Al₂O₃ (2.6-550-2) และ Na₂CO₃/Al₂O₃ (2.6-550-2) ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด คือ 95.02 และ 86.88 ตามลำดับ ดังนั้น ปริมาณเกลือโลหะ K₂CO₃/Al₂O₃ ที่ปริมาณ 2.6 มิลลิโมล เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุด ในการเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มกับเมทานอล จึงได้ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณของเกลือโลหะบนตัวรองรับให้มีปริมาณต่ำลง (0.65 1.3 2.6 3.6 และ 25) โดยคาดว่าที่ปริมาณเกลือโลหะต่ำการหลุดออกของ K₂O บนตัวรองรับจะต่ำลงโดยที่ยังคงให้ผลได้สูง ผลงานวิจัยแสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปริมาณเกลือโลหะบนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/Al_2O_3 (0.65 ถึง 25-550-2) ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม; อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืชเป็น 20 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 60 °ซ ในเวลา 3 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าการปรับเปลี่ยนปริมาณของเกลือโลหะบนตัวรองรับให้มีปริมาณต่ำลง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/Al_2O_3 (0.65 ถึง 25-550-2) ยังคงให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่สูงกว่า 80 และคาดว่า การหลุดออกของ K_2O จากตัวรองรับจะต่ำกว่าปริมาณของเกลือโลหะ 2.6 มิลลิโมล

3 ผลของชนิดของตัวรองรับ

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากเกลือโลหะ K_2CO_3 ฝังบนตัวรองรับอะลูมินาสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี จึงเลือกเฉพาะเกลือโลหะ K_2CO_3 มาทดสอบชนิดของตัวรองรับ คือ $SiO_2-Al_2O_3$, MgO Hydrotalcite และ activated carbon

ตารางที่ 4.16 ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จาก K_2CO_3 /support (2.6-550-2) ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม; อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืชเป็น 20 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ ในเวลา 3 ชั่วโมง

Catalysts	M.E content (%)
K_2CO_3/Al_2O_3 (2.6-550-4)	95.07
K_2CO_3 /Hydrotalcite (2.6-550-4)	92.32
K_2CO_3 /Activated carbon (2.6-550-4)	91.78
K_2CO_3 /MgO (2.6-550-4)	90.61
$K_2CO_3/SiO_2-Al_2O_3$ (2.6-550-4)	89.12
* K_2CO_3	90.51

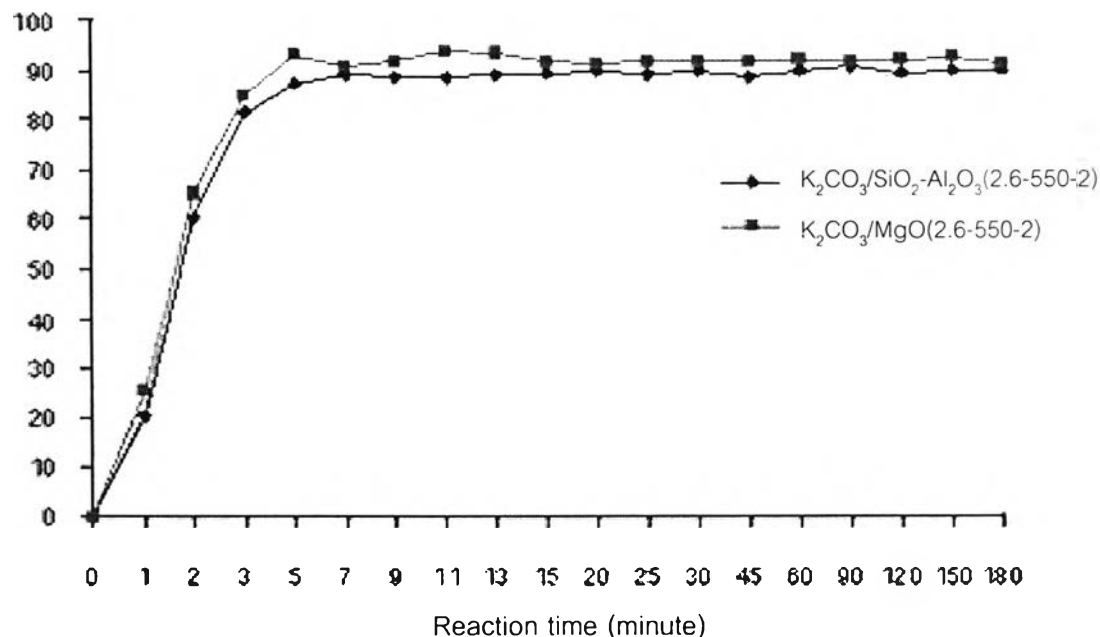
* K_2CO_3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

ตัวรองรับแต่ละชนิดมีคุณสมบัติแตกต่างกัน เช่น ความเป็นกรดและเบส พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางที่ 4.5 และ 4.8) เมื่อพิจารณา Al_2O_3 และ $SiO_2-Al_2O_3$ ซึ่งมีสมบัติเป็นกรด MgO และ hydrotalcite ซึ่งมีสมบัติเป็นเบส และ activated carbon ซึ่งมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักมีสมบัติในการดูดซับสารต่างๆ เมื่อนำเกลือโลหะฝังลงบนตัวรองรับ พบว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ไม่แตกต่างกัน เป็นเพราะออกไซด์ของโลหะจะละลายในเมทานอลและหลุดออกจากตัวรองรับ ทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ซึ่งจากตารางที่ 4.16 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/Al_2O_3 (2.6-550-4) เกิดการเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด คือ 95.07 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $K_2CO_3/SiO_2-Al_2O_3$ (2.6-550-4) เร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำสุด คือ 89.12

4. ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

เพื่อศึกษาเวลาในการเปลี่ยนแปลงของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3 /support ทดสอบด้วยเกลือโลหะ K_2CO_3 บนตัวรองรับที่มีสมบัติความเป็นกรด-เบส ต่างกัน คือ K_2CO_3 / $SiO_2-Al_2O_3$ (2.6-550-2) และ K_2CO_3 / MgO (2.6-550-2) ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.6

M.E content (%)

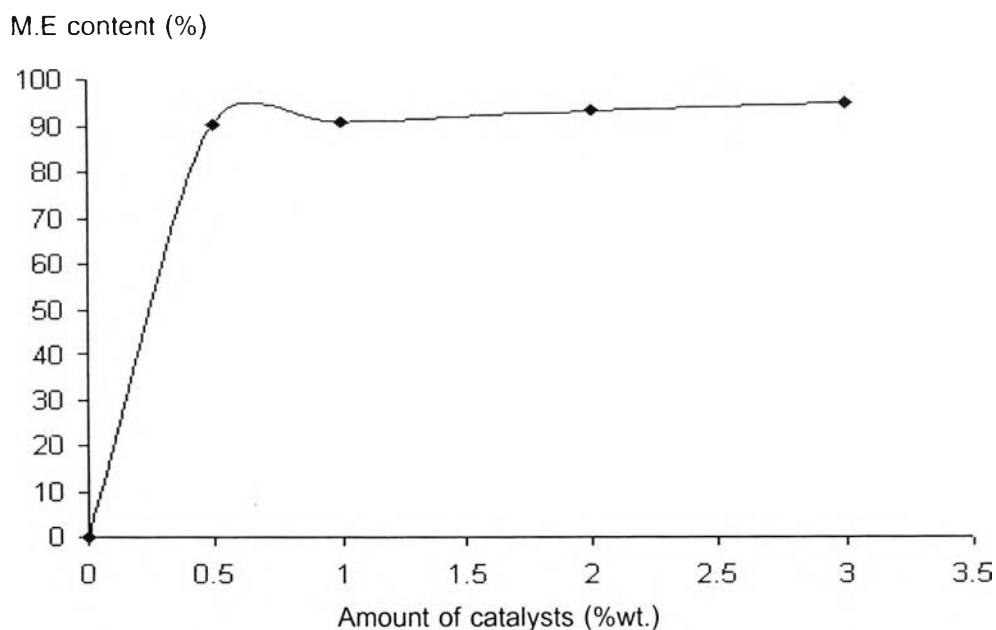


รูปที่ 4.6 ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากเวลาในการเปลี่ยนแปลงของการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $K_2CO_3 / SiO_2-Al_2O_3$ (2.6-550-2) และ K_2CO_3 / MgO (2.6-550-2) ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม; อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืชเป็น 20 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 60 °ซ โดยเก็บสารละลายตัวอย่างตั้งแต่เวลา 0-180 นาที

จากรูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $K_2CO_3 / SiO_2-Al_2O_3$ (2.6-550-2) และ K_2CO_3 / MgO (2.6-550-2) ไม่แตกต่างกัน จะเห็นว่าที่เวลาเพียง 7 นาที สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้สมบูรณ์

5. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปริมาณที่แปรเปลี่ยนไปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน แสดงในรูปที่ 4.7



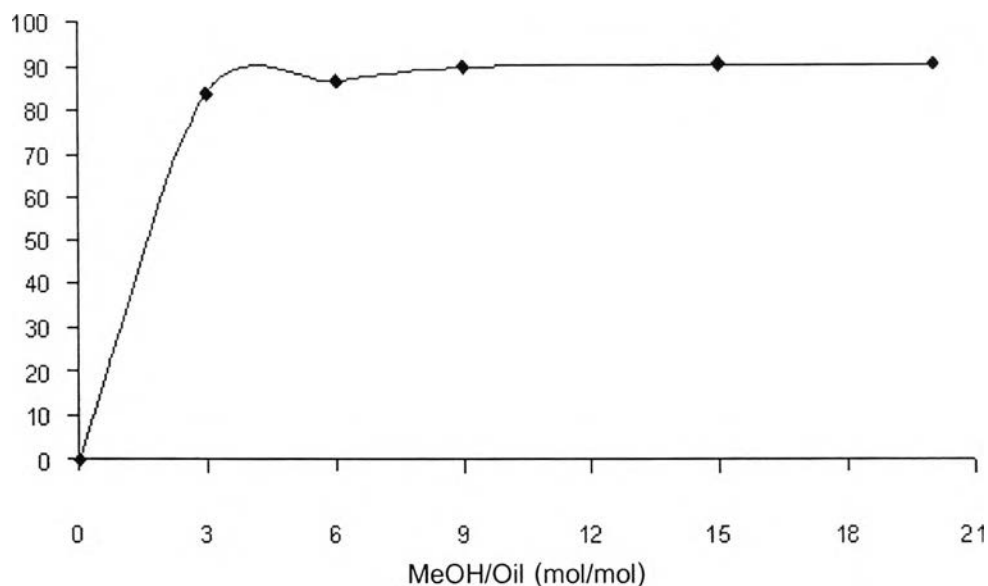
รูปที่ 4.7 ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปริมาณที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/Al_2O_3 (2.6-550-2) ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม; น้ำมันเมล็ดในปาล์ม 50 กรัม อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืชเป็น 20 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ ในเวลา 1 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.7 พบว่าในการเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงกว่าร้อยละ 90

6. ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืช

อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืช เป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญ จากสมการที่ 2.4 จะเห็นว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต้องการอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อไตรกลีเซอไรด์คือ 3:1 แต่ในการทดลองต้องการอัตราส่วนที่มีค่าสูงมากเกินพอเพื่อเป็นการผลักดันสมดุลของปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดผลได้ของเอสเทอร์สูงสุด จึงทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/Al_2O_3 (2.6-550-2) เพื่อหาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.8

M.E content (%)



รูปที่ 4.8 ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากความแตกต่างของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันเมล็ดในปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/Al_2O_3 (2.6-550-2) ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ $60^\circ C$ ในเวลา 1 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.8 พบว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดได้อย่างสมบูรณ์คือที่ปริมาณ 9 ต่อ 1

4.4.2 การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเกลือไนเตรตของโลหะหมู่ 1 และ 2

จากผลของการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3/Al_2O_3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบยังมีประสิทธิภาพต่ำ เพื่อให้ตรงกับจุดประสงค์ของงานวิจัยที่จะศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวพัทธ์เบสชนิดใหม่ที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จึงได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวพัทธ์ชนิดเบสเพื่อเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยเลือกเกลือไนเตรตของโลหะหมู่ 1 และ 2 ได้แก่ Li Na Mg และ Ca เนื่องจากสามารถละลายน้ำ ซึ่งเป็นตัวทำละลายได้ดี ทำให้ง่ายต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และได้ปรับเปลี่ยนวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากวิธีอิมเพกเนชัน แบบ Evaporation to dryness เป็นแบบ Incipient wetness ทั้งนี้การเตรียมด้วยวิธีนี้จะช่วยให้เกลือโลหะถูกดูดซึมเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ นอกจากนี้ยังได้ปรับเปลี่ยนภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อให้ได้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด

1. ชนิดเกลือไนเตรตของโลหะหมู่ 1 และ 2

ผลการทดลองในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เกลือไนเตรตหมู่ 1 และ 2 ปริมาณ 2.6 มิลลิโมลบนตัวรองรับอะลูมินา 1 กรัม แสดงในตารางที่ 4.17

ตารางที่ 4.17 ผลของการเร่งปฏิกิริยาด้วยเกลือไนเตรตบนตัวรองรับอะลูมินา ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม: อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืชเป็น 65 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ความเร็วในการกวน 500 รอบต่ออนาที อุณหภูมิ 60 °C ในเวลา 3 ชั่วโมง

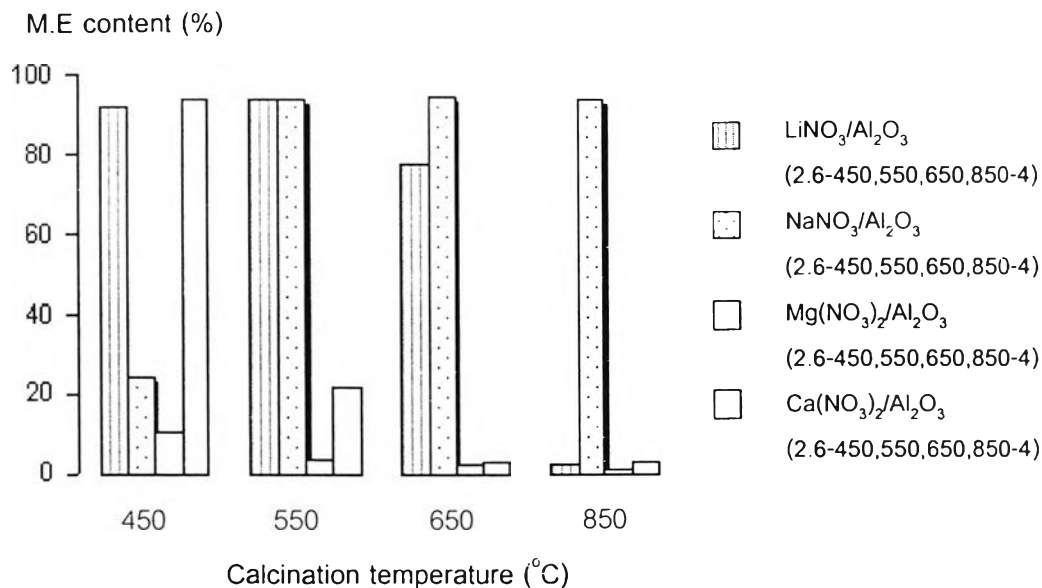
Catalysts	M.E content (%)
LiNO ₃ /Al ₂ O ₃ (2.6-550-4)	93.73
NaNO ₃ /Al ₂ O ₃ (2.6-550-4)	93.76
Mg(NO ₃) ₂ /Al ₂ O ₃ (2.6-550-4)	3.80
Ca(NO ₃) ₂ /Al ₂ O ₃ (2.6-550-4)	21.71

จากตารางที่ 4.17 แสดงให้เห็นว่า การเร่งปฏิกิริยาด้วยเกลือไนเตรตของโลหะหมู่ 2 (Mg, Ca) บน Al₂O₃ ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำมาก ต่างจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยเกลือไนเตรตหมู่ 1 (Li, Na) ที่ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 93 อย่างไรก็ตาม เป็นไปได้ว่าโลหะออกไซด์หมู่ 1 จะละลายในตัวทำละลายเมทานอลได้ง่ายด้วย จึงจำเป็นต้องพิสูจน์โดยวิเคราะห์ปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา NaNO₃/Al₂O₃ (2.6-550-4) และ LiNO₃/Al₂O₃(2.6-550-4) ด้วยเทคนิค XRF แสดงในตารางที่ 4.10 พบว่าปริมาณโลหะ Na หลังการเร่งปฏิกิริยาหายไปร้อยละ 70.15 ซึ่งขัดได้ว่าถึงแม้ตัวเร่งปฏิกิริยา NaNO₃/Al₂O₃ (2.6-550-4) ให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงแต่ส่วนหนึ่งเกิดจากการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มแบบเอกพันธ์ เช่นเดียวกับ K₂CO₃ /Al₂O₃ (2.6-550-4) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา LiNO₃ /Al₂O₃(2.6-550-4) ไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณโลหะด้วยเทคนิค XRF ได้ แต่คาดว่าจะเกิดการหลุดของ Li₂O ออกจากตัวรองรับเช่นเดียวกัน ดังนั้นการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเกลือไนเตรตของโลหะหมู่ 1 บนตัวรองรับจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เหมาะสม

2. อุณหภูมิการแคลไซน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจากโลหะต่างชนิดกัน จะมีความสามารถในการสลายตัวของเกลือไนเตรตเป็นโลหะออกไซด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ตารางที่ 4.7 แสดงอุณหภูมิที่แตกต่างกัน

ของการสลายตัวและการหลอมเหลวของเกลือไนเตรตของโลหะหมู่ 1 และ 2 จึงทดสอบอุณหภูมิการแคลไซน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาด้วยเกลือไนเตรตของโลหะหมู่ 1 และ 2 บนตัวรองรับ Al₂O₃ อุณหภูมิการแคลไซน์ 450 550 650 และ 850^o C ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม; อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 65 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 60^o C ในเวลา 3 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.9 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะมีอุณหภูมิการแคลไซน์ที่เหมาะสมสำหรับการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้แตกต่างกัน จากของผลร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้แสดงดังนี้

LiNO₃/Al₂O₃ (2.6-450,550-4) เร่งปฏิกิริยาได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ >90

NaNO₃/Al₂O₃ (2.6-550,650,850-4) เร่งปฏิกิริยาได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ >90

Mg(NO₃)₂/Al₂O₃ (2.6-450,550,650,850-4) เร่งปฏิกิริยาได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ <20

Ca(NO₃)₂/Al₂O₃ (2.6-450-4) เร่งปฏิกิริยาได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ >90

จากผลที่ได้พิจารณาได้ว่าอุณหภูมิการแคลไซน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันจะทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ต่างกัน เมื่อพิจารณาถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะนำไปทดสอบเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มกับเมทานอล พบว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450,550-4) 10% $\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550,650,850-4) และ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงกว่า 90 แต่ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค XRF พบว่า โลหะออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-4) จะหลุดออกจากตัวรองรับ และคาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ อาจละลายในตัวทำละลายเมทานอลและหลุดออกจากตัวรองรับเช่นเดียวกัน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450,550,650,850-4) เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำมาก จึงไม่เหมาะที่จะนำมาทดสอบ เมื่อวิเคราะห์หาปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ทั้งก่อนและหลังการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยเทคนิค XRF ในตารางที่ 4.11 พบว่าหลังนำไปเร่งปฏิกิริยา ปริมาณโลหะ Ca หายไปเพียงร้อยละ 8.65

3. ผลของตัวรองรับ

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4) พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างเหมาะสม จึงทำการทดสอบตัวรองรับที่มีสมบัติแตกต่างกัน คือ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (สมบัติเป็นกรด) MgO (สมบัติเป็นเบส) และ activated carbon (สมบัติในการดูดซับสาร) แสดงในตารางที่ 4.19

ตารางที่ 4.19 ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บนตัวรองรับที่มีสมบัติต่างกัน ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม; อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืชเป็น 65 ต่อ 1 ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 60 °C ในเวลา 3 ชั่วโมง

Catalysts	M.E content (%)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4)	16.14
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2.6-550-4)	0.67
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{MgO}$ (2.6-450-4)	13.23
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{MgO}$ (2.6-550-4)	0.17
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{activated carbon}$ (2.6-300-2)	0

จากตารางที่ 4.19 พบว่า $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บนตัวรองรับ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ MgO และ activated carbon เร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดี เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ บนตัวรองรับ Al_2O_3 ที่เร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 93.73 เป็นไปได้ว่าเกลือโลหะ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ มีความสัมพันธ์กับตัวรองรับ Al_2O_3 ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูง ดังนั้นจึงทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของ CaO ที่ไม่มีตัวรองรับ โดยทำการแคลไซน์ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ แต่ไม่สามารถเตรียมให้อยู่ในรูปของแข็งได้ เนื่องจากเมื่อสัมผัสอากาศจะเกิดการหลอมเหลว จึงทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

ของ CaO ด้วยเกลือโลหะชนิดอื่นคือ CaCO_3 และ Ca(OH)_2 เมื่อนำไปเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันพบว่าไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ แสดงให้เห็นว่าการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca(NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4) ที่ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงเกิดจากความสัมพันธ์ระหว่างเกลือโลหะ $\text{Ca(NO}_3)_2$ และตัวรองรับ Al_2O_3

4.4.3 ตารางสรุปเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการเปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง แสดงในตารางที่ 4.20 จะเห็นว่าการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะหมู่ 1 คือ $\text{Na/NaOH/r-Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ ETS-10(Na,K) ตามลำดับ ซึ่งในงานวิจัยของ Lopez พบว่า ETS-10(Na,K) หลังเร่งปฏิกิริยาโลหะ Na และ K จะหายไปร้อยละ 43.81 และ 48.08 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ คาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะหมู่ 1 จากงานวิจัยของ Kim Baba และ Xie จะละลายในตัวทำละลายเมทานอลเช่นเดียวกัน และเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นแบบเอกพันธ์ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ซึ่งเป็นโลหะหมู่ 2 ในงานวิจัยของ Gryglewiz จะเห็นว่า ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคคลื่นเหนือเสียง (ultrasound) เพื่อให้ไขมันและเมทานอลละลายกันได้ดี และเติมตัวทำละลายร่วมเตตระไฮโดรฟูราน (THF) ช่วยให้การแพร่สารตั้งต้นไปสู่ตัวเร่งปฏิกิริยา และการละลายในวัฏภาคที่ต่างกันได้ดีขึ้น ทำให้ได้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 93 ส่วนกรณีงานวิจัยของ Jittputti จะเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ให้ผลได้สูงที่อุณหภูมิ 200°C ความดันภายใต้แก๊สไนโตรเจน 50 บาร์ ซึ่งเป็นภาวะที่รุนแรง เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยนี้ จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca(NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-450-4) จะเร่งปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิเพียง 60°C ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยที่ออกไซด์ของโลหะไม่ละลายในเมทานอล และให้ผลได้สูงถึงร้อยละ 93.73

ตารางที่ 4.20 เปรียบเทียบกับการงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

Literature	Type of Catalyst	Reactor	Cosolvent (%wt based on oil)	Alcohol:Vegetable oil (mol/mol)	Temperature and Pressure	Reaction time (hr.)	conversion (%)
Gryglewicz (1999)	1%CaO	2-neck flask (ultrasonic)	THF 10%	4.5:1 (MeOH : Rapeseed)	50-70 °C	2.5	93
Kim et al. (2004)	2%Na/NaOH/r-Al ₂ O ₃	Autoclave	Hexane 20%	9:1 (MeOH : Soybean)	60 °C, N ₂ 1 atm	2	94
Baba et al. (2005)	34%K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	Autoclave	THF 20%	25:1 (MeOH ; Triolein)	60 °C	1	94
Xie et al. (2006)	6.5%KNO ₃ /Al ₂ O ₃	1-neck-flask	-	15:1 (MeOH : Soybean)	60 °C	7	87
Jitputti et al. (2006)	3%SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	Parr reactor	-	6:1 (MeOH :Palm kernel)	200 °C, N ₂ 50 bar	4	98.9
Lopez et al. (2006)	2%ETS-10(Na,K)	Erlenmeyer flask	-	6:1 (MeOH : Triacetin)	60 °C	8	90
This research	10%Ca(NO ₃) ₂ /Al ₂ O ₃	3-neck flask	-	65:1 (MeOH :Palm kernel)	60 °C	3	93.73

4.4.4 การศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วย 2^k factorial design

การออกแบบการทดลองออกแบบ 2^4 factorial design โดยศึกษาปัจจัยหลัก 4 ปัจจัย ดังแสดงในตารางที่ 4.21 เป็นการออกแบบการทดลองเพื่อศึกษาผลของตัวแปรที่มีผลตอบสนองของข้อมูล คือ ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ตารางที่ 4.22 แสดงร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการออกแบบการศึกษาปัจจัยหลัก 4 ปัจจัย เป็นการซ้ำ 2 ครั้งทั้ง 16 การทดลอง เพื่อความแม่นยำสำหรับผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้

ตารางที่ 4.21 การศึกษาปัจจัยหลัก 4 ปัจจัย โดย 2^4 factorial design

Factors	Name of factor	Interval of condition
A	MeOH/Oil (mol/mol)	10:1 - 70:1
B	Amount of catalyst (%wt)	1 - 10
C	Time (minute)	30 - 300
D	Moisture (%wt)	0 - 2

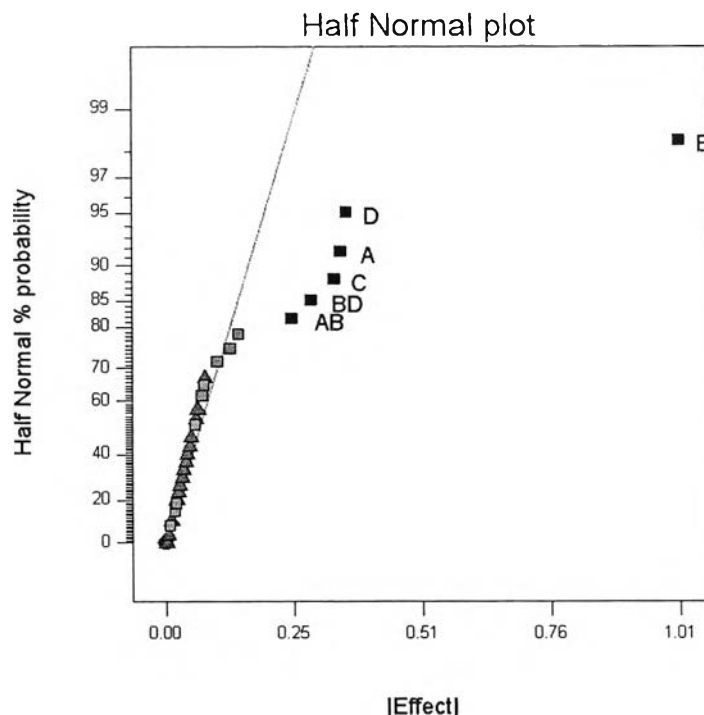
ตารางที่ 4.22 ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของการทดลองแบบ 2^4 factorial design 16 การทดลอง

Run	MeOH/Oil (mol/mol)	Amount of catalyst (%wt)	Time (minute)	Moisture (%wt)	M.E content (%)
1	70/1	10	300	2	20.53±4.03
2	70/1	10	30	2	8.36±0.12
3	70/1	10	300	0	94.05±0.21
4	70/1	10	30	0	37.43±2.20
5	70/1	1	300	2	0.64±0.64
6	70/1	1	30	2	0
7	70/1	1	300	0	2.07±1.95
8	70/1	1	30	0	0
9	10/1	10	300	2	3.14±2.73
10	10/1	10	30	2	1.30±1.30
11	10/1	10	300	0	31.38±1.37
12	10/1	10	30	0	6.70±0.34
13	10/1	1	300	2	0.13±0.13
14	10/1	1	30	2	0
15	10/1	1	300	0	0.40±0.40
16	10/1	1	30	0	0

จากร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ในตารางที่ 4.22 ทั้งหมด 32 การทดลอง นำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Effect กับ Half Normal % probability แสดงดังรูปที่ 4.12

DESIGN-EXPERT Plot
Log10(Response 1 + 0.94)

A: MeOH/Oil
B: Catalyst
C: Time
D: Moisture



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Effect ของปัจจัยกับ Half Normal % probability

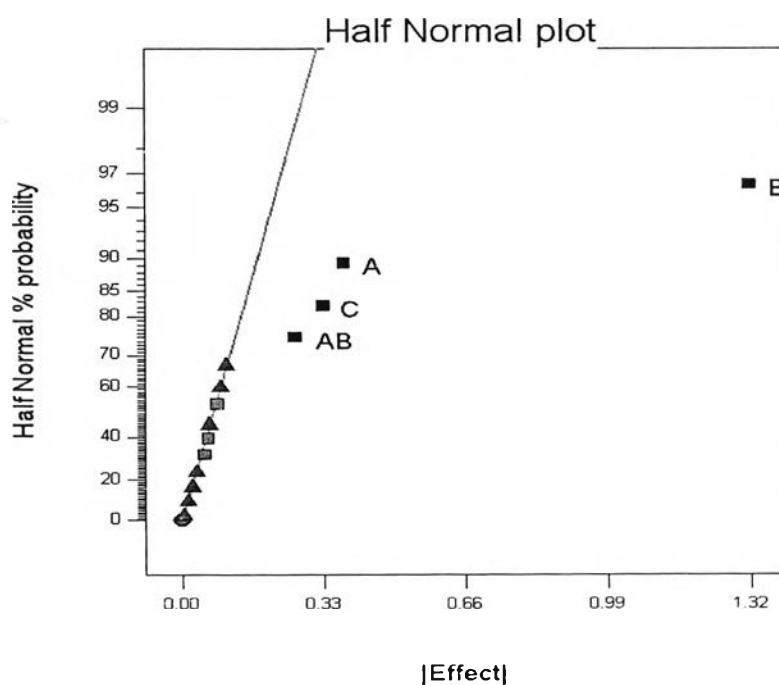
จากรูปที่ 4.10 จะเห็นว่าปัจจัยที่มีผลกระทบต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอล (A) ตัวเร่งปฏิกิริยา (B) เวลาในการทำปฏิกิริยา (C) ความชื้น (D) อันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับตัวเร่งปฏิกิริยา (AB) และอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับความชื้น (BD) เนื่องจากค่า Effect ของตัวแปรเบี่ยงเบนออกจากเส้นกราฟของความสัมพันธ์ ส่วนปัจจัยอื่นซึ่งอยู่ในแนวเส้นกราฟของความสัมพันธ์จะไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญกับร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ จากการออกแบบการทดลองด้วย 2^4 factorial design ทำให้ทราบว่าปริมาณความชื้นเป็นปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ต่ำลงมาก และยังมีอันตรกิริยากับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา จึงตัดตัวแปรความชื้นเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยการออกแบบการทดลองด้วย 2^3 factorial design โดยศึกษาปัจจัยหลัก 3 ปัจจัย แสดงในตารางที่ 4.23

ตารางที่ 4.23 การศึกษาปัจจัยหลัก 3 ปัจจัย โดย 2^3 factorial design

Factor	Name of factor	Interval of condition
A	MeOH/Oil (mol/mol)	10:1 - 70:1
B	Amount of catalyst (%wt)	1 - 10
C	Time (minute)	30 - 300

ตารางที่ 4.24 ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของการทดลองแบบ 2^3 factorial design 8 การทดลอง

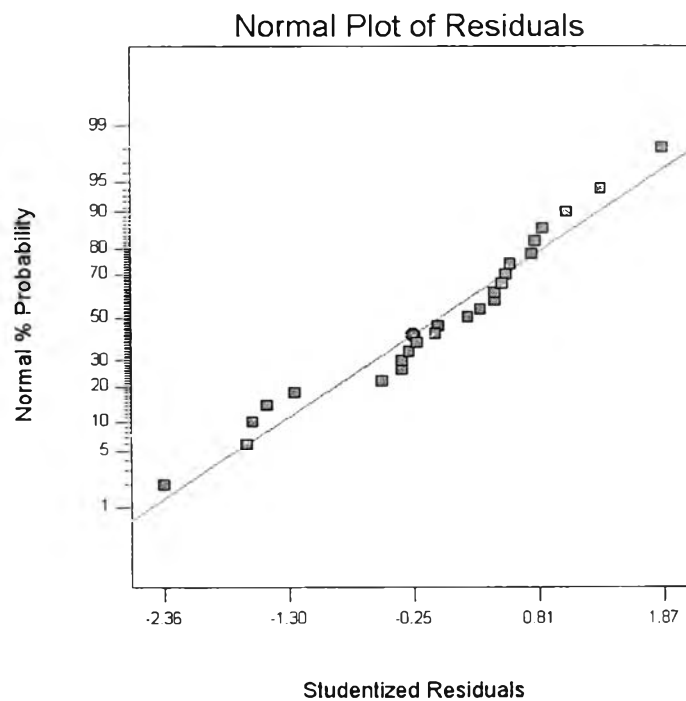
Run	MeOH/Oil (mol/mol)	Amount of catalyst (%wt)	Time (minute)	Moisture (%wt)	M.E content (%)
1	70/1	10	300	0	94.05±0.21
2	70/1	10	30	0	37.43±2.20
3	70/1	1	300	0	2.07±1.95
4	70/1	1	30	0	0
5	10/1	10	300	0	31.38±1.37
6	10/1	10	30	0	6.70±0.34
7	10/1	1	300	0	0.40(0.40)
8	10/1	1	30	0	0



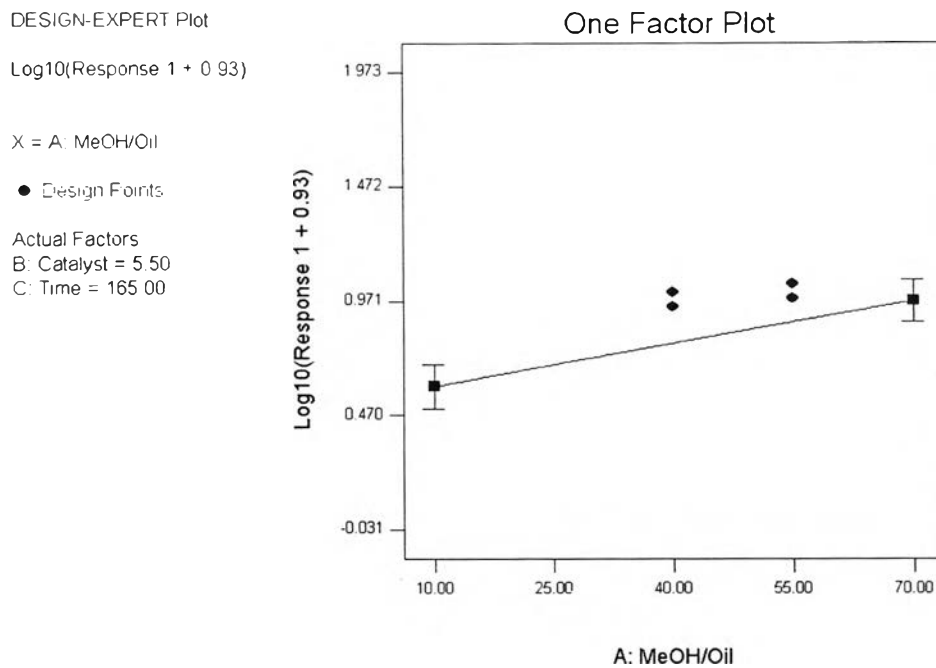
รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Effect ของปัจจัยกับ Half Normal % probability

จากรูปที่ 4.11 จะเห็นว่าปัจจัยที่มีผลกระทบต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอล (A) ตัวเร่งปฏิกิริยา (B) เวลาในการทำปฏิกิริยา (C) อันตรกิริยาระหว่างปัจจัยของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับตัวเร่งปฏิกิริยา (AB) เนื่องจากค่า Effect ของตัวแปรเบี่ยงเบนออกจากเส้นกราฟของความสัมพันธ์ ส่วนปัจจัยอื่นซึ่งอยู่ในแนวเส้นกราฟของความสัมพันธ์จะไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญกับร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ และเมื่อนำปัจจัยทั้งหมดเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Studentized Residuals กับ Normal % probability พบว่าค่าทั้งหมดอยู่ในแนวเดียวกับเส้นของค่าความชัน แสดงในรูปที่ 4.12

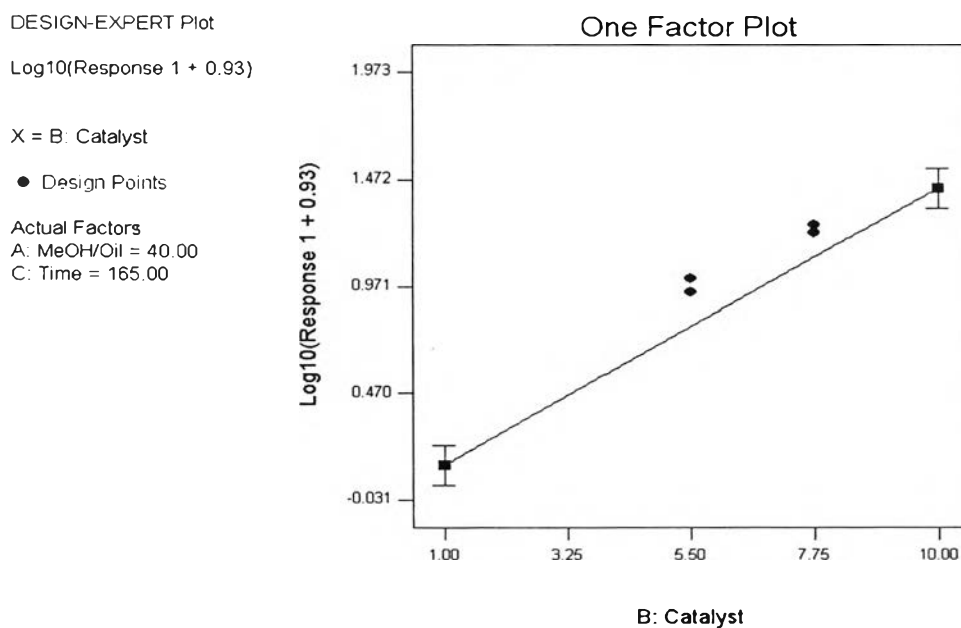
DESIGN-EXPERT Plot
Log10(Response 1 + 0.93)



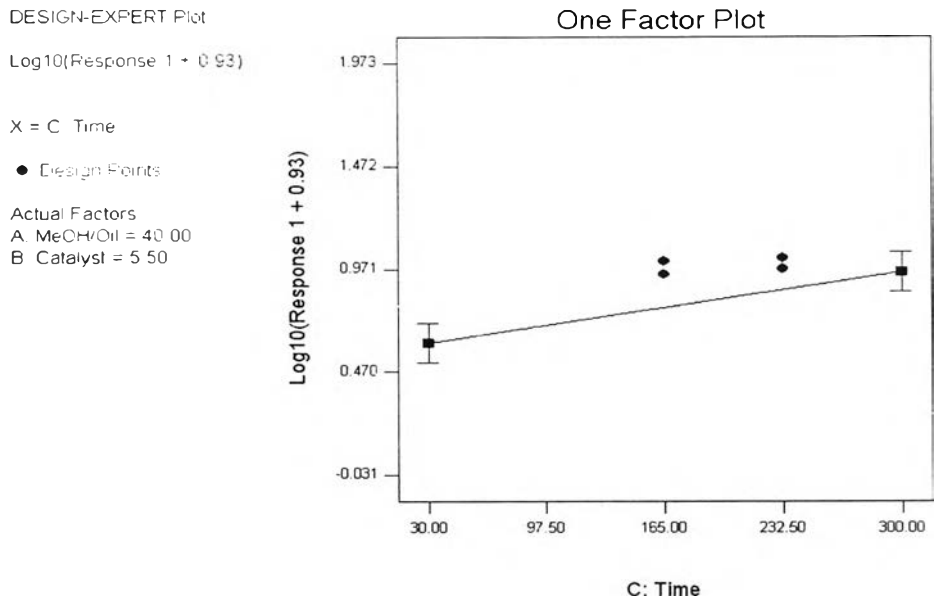
รูปที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Studentized Residuals กับ Normal% probability



รูปที่ 4.13 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืช (A) สูงสุดและต่ำสุด ที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์; ● ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ค่ากลาง และค่าระหว่างค่ากลางกับค่าสูงสุด

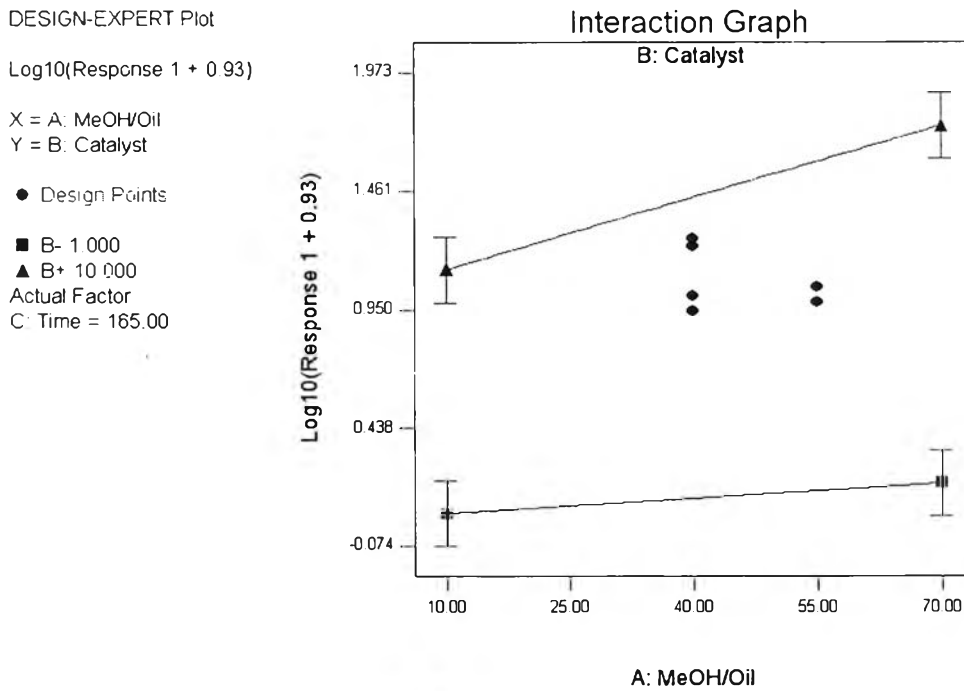


รูปที่ 4.14 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (B) สูงสุดและต่ำสุดที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์; ● ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ค่ากลาง และค่าระหว่างค่ากลางกับค่าสูงสุด



รูปที่ 4.15 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา (C) สูงสุดและต่ำสุดที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์;

- ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ค่ากลาง และค่าระหว่างค่ากลางกับค่าสูงสุด



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างอันตรกิริยาของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชกับตัวเร่งปฏิกิริยา (AB) สูงสุดและต่ำสุด; ● ผลของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ค่ากลาง และค่าระหว่างค่ากลางกับค่าสูงสุด

จากรูปที่ 4.13 และ 4.15 พบว่ากราฟอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืช และเวลาที่มีความชันน้อย แสดงถึงมีผลน้อยต่อร้อยละเมทิลเอสเตอร์ เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.14 พบว่ากราฟมีความชันสูงมากแสดงถึงมีผลมากต่อร้อยละเมทิลเอสเตอร์ และยังมีอันตรกิริยากับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืช แสดงในรูปที่ 4.16 จะเห็นว่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จะไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญกับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืช ที่เพิ่มสูงขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จะเห็นว่ามีผลอย่างมีนัยสำคัญกับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืชที่เพิ่มสูงขึ้น

จากความสัมพันธ์ที่ได้ ทำให้ทราบว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเตอร์เพิ่มสูงขึ้น เพื่อทดสอบสมมุติฐานที่ว่า สมการถดถอยเป็นเส้นตรง จึงเพิ่มการทดลองโดยตรวจสอบค่ากลาง และค่าระหว่างค่ากลางจนถึงค่าสูงสุดของแต่ละปัจจัยหลัก และอันตรกิริยา พบว่าค่าที่ได้ไม่สูงกว่าค่าสูงสุด นอกจากนี้ได้ทดสอบภาวะในการทดลองที่ค่าสูงกว่านี้ ด้วยการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก พบว่าร้อยละเมทิลเอสเตอร์ที่ได้มีค่าต่ำลงเหลือร้อยละ 79.59 เนื่องมาจากผลกระทบที่เกิดจากการกวน เมื่อเพิ่มแรงกวนจาก 500 รอบ/นาที เป็น 800 รอบ/ต่อที่ พบว่าร้อยละเมทิลเอสเตอร์ที่ได้สูงขึ้นเป็นร้อยละ 96.52

4.5 ผลการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันของน้ำมันมะพร้าว

เมื่อพิจารณาคคุณสมบัติของน้ำมันพืชทั้ง 2 ชนิดของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว แสดงในตารางที่ 4.1 และ 4.2 พบว่าคุณสมบัติของน้ำมันทั้ง 2 ชนิดมีค่าใกล้เคียงกันมาก โดยน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีค่าไอโอดีนสูงกว่า และมีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่า น้ำมันมะพร้าว

ตารางที่ 4.25 ผลของการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันของน้ำมันมะพร้าวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $K_2CO_3/Al_2O_3(2.6-550-2)$ ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันของน้ำมันมะพร้าว; อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 9 ต่อ 1 ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ ในเวลา 1 ชั่วโมง

Catalysts	Amount of catalysts	M.E content (%)
$K_2CO_3/Al_2O_3(2.6-550-2)$	0.5	78.54
$K_2CO_3/Al_2O_3(2.6-550-2)$	1.0	82.42
$K_2CO_3/Al_2O_3(2.6-550-2)$	2.0	85.22
$K_2CO_3/Al_2O_3(2.6-550-2)$	3.0	88.88

ตารางที่ 4.26 ผลของการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันมะพร้าวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-450-4)$ ภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันมะพร้าว; อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 65 ต่อ 1 ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 60°C ในเวลา 3 ชั่วโมง

Catalysts	Amount of catalysts	M.E content (%)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{Al}_2\text{O}_3(2.6-450-4)$	5	20.28
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{Al}_2\text{O}_3(2.6-450-4)$	10	85.02
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{Al}_2\text{O}_3(2.6-450-4)$	*15	91.23
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{Al}_2\text{O}_3(2.6-450-4)$	*20	99.80

*= ความเร็วในการกวน 800 รอบต่อนาที

จากตารางที่ 4.25 และ 4.26 จะเห็นว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จะสูงขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.6. สมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล

จากมาตรฐานน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล ในตารางที่ 4.27 เปรียบเทียบกับสมบัติของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ พบว่า มีสมบัติใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาตามมาตรฐานไบโอดีเซล พบว่ามีเพียงค่าความหนืดมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานไบโอดีเซลตามที่กรมธุรกิจพลังงานกำหนด อย่างไรก็ตาม ค่าความหนืดที่ได้จากการทดลองมีค่าอยู่ในช่วงของมาตรฐานน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว

ตารางที่ 4.27 มาตรฐานน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล [กรมธุรกิจพลังงาน]

สมบัติ	ค่าสูงต่ำ	มาตรฐานน้ำมันดีเซล		มาตรฐานไบโอดีเซล	วิธีทดสอบ ASTM
		ดีเซลหมุนเร็ว	ดีเซลหมุนช้า		
Kinematic Viscosity (cSt)	ไม่ต่ำกว่า	1.8	-	3.5	D 445
	และ				
	ไม่สูงกว่า	4.1	8.0	5	
Specific Gravity at 15.6/15.6 °C	ไม่ต่ำกว่า	0.81	-	0.86	D1298
	และ				
	ไม่สูงกว่า	0.87	0.920	0.90	
Cetane Index	ไม่ต่ำกว่า	47	47	51	D 976
Flash Point (°C)	ไม่ต่ำกว่า	52	52	120	D 93
Heating Value (MJ/kg)	-	-	-	-	D 240

ตารางที่ 4.28 ผลการวิเคราะห์ทางเชื้อเพลิงของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-450-4)$

Properties	Results of biodiesel fuel	
	*Palm kernel oil	**Coconut oil
Kinematic Viscosity (cSt)	2.79	2.79
Specific Gravity at 15.6/15.6 °C	0.874	0.873
Cetane Index	56.5	53.2
Flash Point (°C)	125	120
Heating Value (MJ/kg)	36.54	41.89

* $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-450-4)$ ภาวะในการทำปฏิกิริยา; อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอล ต่อน้ำมันพืชเป็น 65:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 60 °C เวลา 3 ชั่วโมง

** $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3(2.6-450-4)$ ภาวะในการทำปฏิกิริยา; อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอล ต่อน้ำมันพืชเป็น 65:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ความเร็วในการกวน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 60 °C เวลา 3 ชั่วโมง