

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพ่นชั้นเบสจากเปลือกหอยสำหรับทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

นางสาวศัญดา ใจเย็น

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF HETEROGENEOUS BASE CATALYSTS FROM SHELL FOR
TRANSESTERIFICATION

Miss Siyada Jaiyen

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากเปลือกหอย สำหรับทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน
โดย	นางสาวศิฎดา ใจเย็น
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธารพงษ์ วิทิตสานต์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. อนุรักษ์ วินิตสร)

ศัญดาใจเย็น : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากเปลือกหอยสำหรับ
ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน. (PREPARATION OF HETEROGENEOUS BASE
CATALYSTS FROM SHELL FOR TRANSESTERIFICATION) อ. ที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย , 92 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากเปลือกหอยสำหรับ
ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใช้วิธีการ
ละลาย-การตกตะกอน (dissolution-precipitation method) ซึ่งพัฒนาขึ้นเป็นครั้งแรก ขั้นตอน
ทั่วไปประกอบด้วย นำเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่ 400-800 องศาเซลเซียส มาควนผสมใน
สารละลายซิงค์ไนเตรต ($Zn(NO_3)_2$) กับอะลูมินา (Al_2O_3) ในภาวะกรด และนำของแข็งที่ได้ไป
เผาที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปัจจัยที่ศึกษาในการเตรียมตัวเร่ง
ปฏิกิริยา ได้แก่ สัดส่วนองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเป็นกรดเบสของของผสมที่จะ
เตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ลำดับในการผสมองค์ประกอบต่างๆ อุณหภูมิในการเผาเปลือกหอย
อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค
ต่างๆ เช่น X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), powder X-ray diffraction (XRD),
Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric/differential thermal
analysis (TG/DTA), scanning electron microscopy (SEM), temperature-programmed
desorption ของ CO_2 (CO_2 -TPD) และ CO_2 - pulse chemisorption ภาวะที่เหมาะสมในการ
เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ปริมาณซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ร้อยละ 30 เทียบกับน้ำหนักของอะลูมินา
(Al_2O_3), ปรับความเป็นกรดเบสของของผสมเท่ากับ 1, เวลาในการควนสารละลายซิงค์ไนเตรต
กับเปลือกหอย 2 ชั่วโมง, อุณหภูมิในการเผาเปลือกหอย 600 องศาเซลเซียสและอุณหภูมิใน
การเผาตัวเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ให้ร้อยละผลได้ของเมทิล
เอสเทอร์สูงถึง 99 ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา
ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักน้ำมัน ภายในเวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 องศา
เซลเซียส และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างน้อย 5 ครั้ง โดยที่ร้อยละผลได้ของเมทิลเอส
เทอร์ยังสูงกว่า 96

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา... 2553.....

5172469023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : CALCIUM OXIDE / SHELL / DISSOLUTION-PRECIPIATION /
TRANSESTERIFICATION/ HETEROGENEOUS CATALYST

SIYADA JAIYEN: PREPARATION OF HETEROGENEOUS BASE CATALYSTS
FROM SHELL FOR TRANSESTERIFICATION. THESIS ADVISOR:
ASSIST.PROF.CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D, 92 pp.

The present thesis investigated preparation of heterogeneous base catalysts from shell for transesterification of palm oil with methanol. The catalysts were prepared by dissolution-precipitation method. Typically, shell was previously calcined 400-800 °C after which it was mixed with Zn(NO₃)₂ solution and Al₂O₃ under acidic conditions. The catalysts were attained after the calcination at 300-900 °C for 2 h. Effects of the catalysts preparation, including method composition, calcination temperature for shell, calcination temperature for catalysts, pH of synthesis of slurry mixture and step for adding catalyst ingredients, were investigated. The physicochemical properties of the catalysts were studied by using X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA), scanning electron microscopy (SEM), temperature-programmed desorption of CO₂ (CO₂-TPD) and CO₂-pulse chemisorption analysis. The suitable optimum conditions for preparing the catalysts are the amount of zinc oxide of 30 wt.% relative to alumina weight, adjust the pH of Zn(NO₃)₂ solution of 1, calcination temperature for shell of 600 °C and calcination temperature for catalyst of 500 °C. The catalyst attained gave the highest methyl ester yield of 99 wt.% at the methanol/oil molar ratio of 30, amount of catalyst of 10 wt.%, reaction temperature of 60 °C, reaction time of 3 h. The catalyst can be reused at least 5 times, giving the methyl ester yield of 96 wt.%

Department :Chemical Technology..... Student's Signature

Field of Study :Chemical Technology..... Advisor's Signature

Academic Year :2010.....

กิตติกรรมประกาศ

การทำวิทยานิพนธ์นี้จะประสบความสำเร็จไม่ได้เลย ถ้าไม่ได้รับความกรุณา จากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรุสศรัวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาใช้เวลาอบรมสั่งสอน คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่างๆรวมทั้งให้กำลังใจในการทำวิจัยมาโดยตลอดจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆในการวิจัย รวมทั้งให้การอบรมสั่งสอนด้านวิชาการตลอดมา

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ และ ดร. อนุรักษ์ วินิตสร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์วิจัยปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง และ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่สั่งสอน ให้คำแนะนำ และให้การสนับสนุนด้านต่างๆเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	2
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	4
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	5
2.2 น้ำมันปาล์ม.....	6
2.3 ไบโอดีเซล.....	10
2.3.1 ไบโอดีเซลที่ใช้ไขมันพืชหรือไขมันสัตว์โดยตรง.....	10
2.3.2 ไบโอดีเซลแบบผสม.....	10
2.3.3 ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์.....	10
2.4 เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซล.....	11
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	18
2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิธพันธุ์.....	21
2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	22
2.8 การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	28
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	33
3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	36
3.1 รูปแบบการศึกษา.....	38

บทที่	หน้า
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	36
3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	36
3.2.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์.....	36
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	37
3.3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
3.3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	37
3.3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	38
3.3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาเมทิลเอสเทอร์.....	42
3.3.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณกลีเซอไรด์.....	43
3.4 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง.....	44
3.4.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการละลายและการตกตะกอน.....	44
3.4.2 การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
3.4.3 ขั้นตอนการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะเบตซ์.....	46
3.4.4 การวิเคราะห์ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์.....	47
3.4.5 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา.....	48
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	49
4.1 การนำเปลือกหอยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	49
4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะของเปลือกหอย.....	49
4.1.2 การนำเปลือกหอยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	52
4.1.2 การนำเปลือกหอยกลับมาใช้ใหม่.....	52
4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการละลาย-การตกตะกอน.....	56
4.2.1 ผลของซิงค์และอะลูมิเนียมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากเปลือกหอย.....	56
4.2.2 ผลของปริมาณซิงค์.....	61
4.2.3 ผลของความเป็น pH ของของผสม.....	62
4.2.4 ผลของอุณหภูมิในการเผาเปลือกหอย.....	62
4.2.5 ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	64
4.2.6 ผลของลำดับการผสมองค์ประกอบต่างๆ.....	71
4.3 การศึกษาการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	75

บทที่	หน้า
4.4 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา.....	75
4.5 การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา.....	77
5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	79
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	79
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	80
รายการอ้างอิง.....	81
ภาคผนวก.....	85
ภาคผนวก ก การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	86
ภาคผนวก ข การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์.....	87
ภาคผนวก ค การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์และน้ำมันปาล์ม.....	88
ภาคผนวก ง การสลายตัวทางความร้อน.....	89
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	90

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	ต้นปาล์มน้ำมัน.....	6
2.2	ผลปาล์มน้ำมันและเมล็ดในปาล์ม.....	7
2.3	ขั้นตอนกระบวนการสกัดน้ำมันปาล์มดิบน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	8
2.4	กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบเบตซ์.....	13
2.5	กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบ plug flow.....	14
2.6	กระบวนการกำจัดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	15
2.7	การไฮโดรไลซิสสัตว์ดื่บน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง.....	16
2.8	กระบวนการ Esterfip-H ซึ่งพัฒนาขึ้นโดย Institut Français du Pétrole (IFP).	18
2.9	ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	21
2.10	กระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการตกตะกอนร่วม.....	23
2.11	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี incipient wetness impregnation.....	24
2.12	เครื่อง Spray-drying.....	31
2.13	ลักษณะแม่พิมพ์ที่กดอัด.....	32
3.1	อุปกรณ์อัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
3.2	เทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF).....	38
3.3	เทคนิค X-ray diffraction (XRD).....	39
3.4	เทคนิค เครื่องวิเคราะห์การดูดซับเชิงเคมี (chemisorptions analyzer).....	40
3.5	เครื่อง Chemisorption analyzer.....	41
3.6	เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM).....	41
3.7	เครื่อง FTIR รุ่น Spectrum One ของ Perkin Elmer.....	42
3.8	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น GC-14 B SPL ของ Shimudzu.....	43
3.9	ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Zn(NO ₃) ₂ /shell+Al ₂ O ₃	45
4.1	โปรไฟล์ TG/DTG ของเปลือกหอย.....	50
4.2	รูปแบบ XRD ของเปลือกหอย.....	51
4.3	รูปแบบ SEM ของเปลือกหอย.....	52
4.4	การนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยเผาที่ 800 องศาเซลเซียส ในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล.....	53

4.5	โปรไฟล์ TG/DTG ของเปลือกหอยหลังการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล.....	54
4.6	รูปแบบ XRD ของเปลือกหอยเผาที่ 800 องศาเซียส หลังทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล.....	55
4.7	56
4.8	รูปภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	57
4.9	โปรไฟล์ TG/DTG ของ Zn(NO ₃) ₂ /shell600 ที่ไม่ผ่านการเผา.....	58
4.10	โปรไฟล์ TG/DTG ของ shell600+Al ₂ O ₃ ที่ไม่ผ่านการเผา.....	58
4.11	โปรไฟล์ TG/DTG ของ Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃ ที่ไม่ผ่านการเผา.....	
	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Zn(NO ₃) ₂ /shellX+เตรียมจากเปลือกAl ₂ O ₃ ที่	64
4.12	หอยที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	65
4.13	รูปแบบ FT-IR สเปกตรัมของเปลือกหอยเผาที่ 800 องศาเซียส.....	66
4.14	รูปแบบ FT-IR สเปกตรัมของ Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃ ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ.	66
4.15	โครงสร้างของแคลเซียมซิงค์เคต (CaZn ₂ (OH) ₆ .2H ₂ O).....	67
4.16	รูปแบบ XRD ของ Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃ ที่ยังไม่ได้ผ่านการเผา.....	68
4.17	รูปแบบ XRD ของ Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	69
4.18	โปรไฟล์ CO ₂ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	73
4.19	รูปแบบ XRD ของ Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃ เพิ่มเวลาในการกวนผสม.....	75
4.20	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับลำดับการเติมเปลือกหอย.....	76
4.21	การศึกษาการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน... โปรไฟล์ TG/DTG ของ Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃ หลังการทำทรานส์เอสเทอร์	77
4.22	ฟิเคชัน..... การนำตัวเร่งปฏิกิริยา Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃ กลับมาใช้ใหม่และการฟื้นฟู.	78

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	การกระจายของความแรงเบสและปริมาณเบสของแคลเซียมออกไซด์.....	1
2.1	การเปรียบเทียบปัจจัยในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์.....	19
2.2	ขั้นตอนการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
3.1	ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์.....	43
3.2	ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์หาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไคกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์.....	44
4.1	การวิเคราะห์ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบในเปลือกหอยที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry.....	49
4.2	สรุปคุณสมบัติการสลายตัว ปฏิกิริยาการสลายตัวที่เกิดขึ้น และสัดส่วนของชนิดและปริมาณของสารประกอบแคลเซียมในเปลือกหอย.....	50
4.3	ผลของอุณหภูมิในการเผาเปลือกหอยต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์.....	53
4.4	สรุปคุณสมบัติการสลายตัวและปริมาณของสารประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃	59
4.5	ผลของซิงค์และอะลูมิเนียมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากเปลือกหอย.....	60
4.6	ผลของปริมาณซิงค์ต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์.....	61
4.7	ผลของความเป็นกรดเบสของของผสมต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์.....	62
4.8	ผลของอุณหภูมิในการเผาเปลือกหอยต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์.....	63
4.9	ฟังก์ชันที่พบใน Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	66
4.10	ปริมาณตำแหน่งเบสรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃ ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	70
4.11	ผลของอุณหภูมิในการเผา Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃ ต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์.....	71
4.12	ผลของเวลาในการกวนผสมเปลือกหอยต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์.....	72
4.13	ผลของลำดับในการเติมเปลือกหอยและอะลูมินาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์.....	74
4.14	ผลการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์.....	78

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันนี้พลังงานมีความสำคัญในการดำรงชีวิตและการพัฒนาประเทศเป็นอย่างมาก ซึ่งพลังงานที่นำมาใช้ส่วนใหญ่ นำมาจากแหล่งปิโตรเลียม แต่จะพบว่าราคาน้ำมันจากแหล่งปิโตรเลียมในตลาดโลกปรับตัวสูงขึ้นอย่างมาก ส่งผลกระทบต่อเศรษฐกิจและการพัฒนาประเทศ จึงจำเป็นต้องนำเข้าน้ำมันจากต่างประเทศ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องหาแหล่งเชื้อเพลิงชนิดใหม่เพื่อมาทดแทน โดยที่สามารถใช้วัตถุดิบภายในประเทศ เช่น ถั่วเหลือง ปาล์ม มะพร้าว สบู่ดำ เป็นต้น นอกจากนี้จะหาได้ในประเทศไทยแล้วยังช่วยพยุงราคาพืชผลทางการเกษตร พบว่าไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกชนิดหนึ่งซึ่งสามารถซึ่งสามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลได้โดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ ช่วยลดปัญหามลพิษทางอากาศ เนื่องจากออกซิเจนในไบโอดีเซลทำให้เกิดการสันดาปได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล ดังนั้นจึงลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ ช่วยอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมและลดภาวะโลกร้อนอีกด้วย

ไบโอดีเซลหรือโมโนแอลคิลเอสเทอร์ (mono-alkyl esters) ผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็ก เช่น เมทานอล เอทานอล เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่ กรด เบส หรือเอนไซม์ ปัจจุบันมีงานวิจัยหลายงานศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส (heterogeneous base catalysts) มาใช้เนื่องจากไม่ละลายในเมทานอล แยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ช่วยลดขั้นตอนการผลิตและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ จากรายงานการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าแคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจมากที่สุด เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์มีความแรงเบสและปริมาณเบสสูง ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 การกระจายของความแรงเบสและปริมาณเบสของแคลเซียมออกไซด์ [1]

Basic strength (H_-)	Basicity (mmol/g)
17.2-18.4	0.010
18.4-26.5	0.020
26.5-33.0	0.025
Over 33.0	0.020

นอกจากจะมีความเป็นเบสสูงและละลายในเมทานอลได้น้อยแล้ว ยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมด้วย แคลเซียมออกไซด์ได้จากการเผาแคลเซียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิสูง (>850 องศาเซลเซียส) แคลเซียมคาร์บอเนตที่พบมากในประเทศไทยและมีราคาถูก จะอยู่ในรูปของหินธรรมชาติ ได้แก่ หินปูนและหินโดโลไมต์ และยังพบได้ในสิ่งมีชีวิต เช่น กระดองปลาหมึก เปลือกหอย งานวิจัยนี้มีแนวคิดที่จะนำเปลือกหอย ซึ่งมีจำนวนมากทางภาคใต้ของประเทศไทยมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอล เปลือกหอยเป็นของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมประมงและอุตสาหกรรมอาหาร ส่วนใหญ่จะนำไปใช้เป็นอาหารสัตว์ นอกจากนี้ยังใช้ในการเกษตรเพื่อปรับปรุงคุณภาพดิน องค์ประกอบหลักของเปลือกหอยเป็นสารประกอบแคลเซียม ได้แก่ CaCO_3 และ Ca(OH)_2 และมีส่วนที่เป็นสารอินทรีย์จำพวกไคตินรวมอยู่ด้วย เปลือกหอยที่มีจำหน่ายอยู่ตามท้องตลาดเป็นเปลือกหอยผสมของหอยหลายชนิดที่ผ่านการบดละเอียดและการต้มจนสุกแล้วนำไปเผาแล้วซึ่งมีราคาประมาณ 1,200 บาท/ตัน นอกจากนี้ยังมีการเติมองค์ประกอบเพิ่มความแข็งแรง (strength improvement) และความคงตัวในการอัดขึ้นรูป ได้แก่ สารประกอบอะลูมิเนียม เช่น อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) และองค์ประกอบเพิ่มความเข้ากันของส่วนผสมก่อนการอัดเม็ด ได้แก่ สารประกอบซิงค์ เช่น ซิงค์ไนเตรต ($\text{Zn(NO}_3)_2$) ซึ่งเมื่อนำมาเตรียมโดยวิธีการละลาย-การตกตะกอน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง จะเกิดวัฏภาคใหม่คือ ซิงค์อะลูมินेट (ZnAl_2O_4) ซึ่งซิงค์อะลูมินेटมีโครงสร้างแบบสปินเนล (spinel) ดังนั้นจึงมีความแข็งแรงและเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนของ Zn/Al ที่เหมาะสมจะมีปริมาณเบสสูงจึงสามารถช่วย ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้อีกด้วย นอกจากนี้ซิงค์อะลูมินेटยังสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับสังเคราะห์เมทานอล และสามารถใช้เป็นตัวรองรับ (support) สำหรับโลหะออกไซด์และช่วยในการกระจายตัว ของโลหะ

การนำเปลือกหอยมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ สำหรับการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชในระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง จำเป็นต้องขึ้นรูป (catalyst formulation) ให้มีขนาดใหญ่ขึ้นก่อน เพื่อให้สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาไหลผ่านชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปได้ง่ายขึ้น ลดความดันตกที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ และป้องกันตัวเร่งปฏิกิริยาไหลไปพร้อมกับผลิตภัณฑ์ การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้อุปกรณ์อัดสำเร็จรูป เช่น เครื่องอัด (extruder) ซึ่งจะขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเส้นยาว และต่อเข้ากับเครื่องทำเม็ด เช่น spheritizer เป็นต้น เพื่อทำให้เป็นเม็ดกลมขนาดที่ต้องการ หรือเครื่องอัดที่มีใบมีดตัดตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดที่ต้องการเลย เป็นต้น ซึ่งรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีหลายแบบแต่ละแบบมีความเหมาะสมสำหรับเครื่องปฏิกรณ์และภาวะการใช้งานต่างกัน เช่น 1) เม็ด (pellets) เกิดจากการกดอัดตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความดันสูง เหมาะสำหรับการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและแบบท่อ 2) วงแหวน (rings) มี

ลักษณะคล้ายเม็ดแต่มีช่องตรงกลาง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแพร่ของสารเหมาะสำหรับการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง 3) extrudate เกิดจากการบีบตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาในขณะที่ยังไม่แข็งตัวให้ผ่านรูของแม่แบบเพื่อให้เกิดเป็นเส้นเหมาะสำหรับการใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งและแบบท่อ เป็นต้น

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้นี้พบว่าการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นแคลเซียมออกไซด์ต้องใช้อุณหภูมิสูงมาก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการละลาย-การตกตะกอน (dissolution-precipitation method) โดยใช้สารละลายกรดละลายสารประกอบแคลเซียมในเปลือกหอยให้อยู่ในรูปของแคลเซียมไอออน จากนั้นผสมกับซิงค์ไนเตรต ($Zn(NO_3)_2$) และอะลูมินา (Al_2O_3) และทำให้ตกตะกอนอีกครั้งเป็นสารประกอบแคลเซียมชนิดใหม่ซึ่งจะช่วยลดอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เมื่อนำตะกอนสีขาวไปเผาจะเกิดวัฏภาคโลหะออกไซด์ผสมของ Ca, Zn และ Al ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอลและมีความแข็งแรงสามารถขึ้นรูปได้

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพ่นธุชนิดเบสจากเปลือกหอยด้วยวิธีการละลาย-การตกตะกอน (dissolution-precipitation method) สำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล
2. ศึกษาผลของการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst formulation) ต่อลักษณะสมบัติและความสามารถในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชและเมทานอล

ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพ่นธุชนิดเบสจากเปลือกหอยโดยวิธีการละลาย-การตกตะกอน (dissolution-precipitation method) จากนั้นทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลและการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ใหม่และการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนั้นทำการศึกษารูปขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น extrudate ที่มีความแข็งแรงและคงทนต่อการแตกหัก

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพ่นธุชนิดใหม่จากเปลือกหอยที่มีความว่องไวในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลและให้ความบริสุทธิ์เมทิลเอสเทอร์สูง

วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากเปลือกหอยด้วยวิธีการละลาย-การตกตะกอน (dissolution-precipitation method) โดยการนำเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิในช่วง 600-800 องศาเซลเซียส กวนในสารละลาย $Zn(NO_3)_2$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม Al_2O_3 แล้วกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำของผสมให้แห้งด้วยการ sonication จากนั้นอบที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำการเผาที่อุณหภูมิ 400-900 องศาเซลเซียส การศึกษาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอลทำอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยปัจจัยที่จะศึกษาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีดังต่อไปนี้
 - องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - อุณหภูมิในการเผาเปลือกหอย
 - อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา
 - ความเป็นกรดเบสของของผสม
 - ลำดับในการผสมองค์ประกอบต่างๆ
3. วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ดังต่อไปนี้
 - วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)
 - วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (Scanning electron microscopy)
 - การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric /differential thermal analysis
 - การวิเคราะห์ปริมาณเบสและความแรงเบสด้วยเทคนิค Temperature programmed desorption ของ CO_2
4. ศึกษาการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น extrudate ที่มีความแข็งและคงทนต่อการแตกหัก
5. ศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา
6. วิเคราะห์สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ประเทศไทยเป็นประเทศหนึ่งที่มีทรัพยากรพลังงานจำกัด ไม่เพียงพอต่อความต้องการ ส่งผลให้ต้องมีการนำเข้าพลังงานเชื้อเพลิงจากต่างประเทศปีละจำนวนมาก ก่อให้เกิดปัญหาการขาดดุลการค้า จึงจำเป็นต้องหาแหล่งพลังงานใหม่เพื่อลดปัญหาเหล่านี้ พบว่าไบโอดีเซลหรือโมโนแอลคิลเอสเทอร์ (mono-alkyl esters) เป็นพลังงานทางเลือกชนิดหนึ่งซึ่งผลิตได้จากทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็ก เช่น เมทานอล เอทานอล เป็นต้น ในภาวะที่มี กรด เบส หรือเอนไซม์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจุบันมีงานวิจัยหลายงานศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส (heterogeneous base catalysts) มาใช้ เนื่องจากแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ช่วยลดขั้นตอนการผลิต ลดของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าแคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจมากที่สุด เนื่องจากความเป็นเบสสูง ละลายในเมทานอลได้น้อยและยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมด้วย เปลือกหอยมีองค์ประกอบหลักเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมคาร์บอเนต มีราคาถูก และหาได้ง่ายในประเทศไทย เมื่อนำเปลือกหอยไปเผาที่อุณหภูมิสูง 800 องศาเซลเซียส จะได้แคลเซียมออกไซด์ ซึ่งสามารถใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ อย่างไรก็ตามแคลเซียมออกไซด์ มีลักษณะเปราะ แตกหักได้ง่าย เมื่อนำไปใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องจะส่งผลให้เกิดการอุดตันในท่อและเครื่องปฏิกรณ์ได้

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการละลาย-การตกตะกอน (dissolution-precipitation method) โดยใช้สารละลายกรดละลายสารประกอบแคลเซียมในเปลือกหอยให้อยู่ในรูปของแคลเซียมไอออน จากนั้นผสมกับซิงค์ไนเตรต ($Zn(NO_3)_2$) และอะลูมินา (Al_2O_3) และทำให้ตกตะกอนอีกครั้งเป็นสารประกอบแคลเซียมชนิดใหม่ ซึ่งจะช่วยลดอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เมื่อนำตะกอนสีขาวไปเผาจะเกิดวัสดุภาคโลหะออกไซด์ผสมของ Ca, Zn และ Al ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอลและมีความแข็งแรงขึ้นรูปได้

2.2 น้ำมันปาล์ม [2]

ปาล์มน้ำมัน (oil palm) ชื่อวิทยาศาสตร์ *Elacis guineensis* อยู่ในวงศ์ Areacaceae หรือ Palmae มีลักษณะคล้ายมะพร้าว (รูปที่ 2.1) ใบปาล์มแตกเป็นเกลียว มีรากเกิดใต้ผิวดิน ต้นปาล์มต้นหนึ่งจะมีใบติดประมาณ 40 ใบ ผลปาล์มจะออกเป็นทะลาย ทะลายหนึ่งอาจมีน้ำหนัก 10 - 90 กิโลกรัม ปาล์มน้ำมันจะให้ผลผลิตในปีที่ 3 เป็นต้นไปและเมื่ออายุมากขึ้น จำนวนทะลายจะมากขึ้น ผลปาล์มจะมีลักษณะคล้ายลูกมะพร้าวแต่เล็กกว่ามาก ระยะที่อ่อนอยู่จะมีสีน้ำตาลเข้ม แต่พอผลแก่หรือสุกเต็มที่ จะมีสีแดงจัดหรือสีส้มปาล์มน้ำมันสามารถปลูกได้ทั่วโลก แต่เจริญเติบโตได้ดีในบริเวณใต้เส้นศูนย์สูตร (equator) เป็นพืชยืนต้นที่มีถิ่นกำเนิดในตอนใต้ของแอฟริกา เติบโตได้ดีในป่าฝนเขตร้อนชื้นของทวีปแอฟริกาตะวันตก และมีการนำเข้ามาปลูกในเอเชียในศตวรรษที่ 19



รูปที่ 2.1 ต้นปาล์มน้ำมัน [2]

น้ำมันปาล์มมีคุณสมบัติทนความร้อนได้สูงและไม่ทำให้เกิดสารก่อมะเร็ง นอกจากนี้ น้ำมันปาล์มยังมีราคาต่ำกว่าน้ำมันชนิดอื่นสามารถผลิตได้เองในประเทศ ผลปาล์มสามารถนำมาสกัดเป็นน้ำมันได้ 2 ชนิด คือ น้ำมันปาล์มดิบ (crude palm oil) ซึ่งเป็นน้ำมันที่สกัดได้จากส่วนเปลือกสดของผลปาล์มน้ำมันและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม (crude palm kernel oil) ซึ่งเป็นน้ำมันที่สกัดได้จากเมล็ดในของผลปาล์มน้ำมันมีลักษณะใสไม่มีสี ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ผลปาล์มน้ำมัน (ก) และเมล็ดในปาล์ม (ข).

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญชนิดหนึ่งที่สามารถนำมาสกัดและให้น้ำมันมากที่สุดต่อหน่วยพื้นที่ เมื่อเทียบกับพืชเศรษฐกิจที่ให้น้ำมันชนิดอื่น ผลปาล์มที่นำมาสกัดเป็นน้ำมันปาล์ม (palm oil) และน้ำมันเมล็ดในปาล์ม (palm kernel oil) มีลักษณะเป็นสารกึ่งของเหลวและเป็นไขที่อุณหภูมิปกติ ซึ่งขั้นตอนของกระบวนการสกัดน้ำมันดิบดังแสดงรูปที่ 2.3 แสดงกระบวนการสกัดน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม จะกล่าวรายละเอียดดังต่อไปนี้

การเก็บทะลายปาล์มสด

เริ่มจากการหลังการเก็บเกี่ยวทะลายปาล์มสดต้องรีบส่งไปยังโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม ระยะเวลาหลังการเก็บเกี่ยวจนถึงการนึ่งทะลายปาล์มควรสั้นที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ และไม่ควรมากเกิน 72 ชั่วโมง เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดกรดไขมันอิสระจากเอนไซม์ที่มีอยู่ในส่วนเปลือก น้ำมันปาล์มจากผลปาล์มสดมีกรดไขมันอิสระประมาณร้อยละ 1 หากทิ้งผลปาล์มไว้นานปริมาณกรดไขมันอิสระจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้น้ำมันมีปริมาณและคุณภาพลดลง

การอบทะลายปาล์ม

การอบทะลายปาล์มในแต่ละครั้งจะบรรจุทะลายปาล์มในหม้อฆ่าเชื้อ ใช้อุณหภูมิประมาณ 120-130 องศาเซลเซียส ความดัน 2 บาร์ เวลาประมาณ 2 ชั่วโมง การอบทะลายปาล์มมีวัตถุประสงค์เพื่อยับยั้งเอนไซม์ ซึ่งจะหยุดปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นกรดไขมันอิสระ (FFA) ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการสูญเสียน้ำมันและการอบทะลายปาล์มยังทำให้ขั้วผลปาล์มนิ่มหลุดล่อนจากทะลายปาล์มได้ง่ายและทำให้เยื่อของผลปาล์มยุ่ยง่ายต่อการหีบน้ำมัน

การแยกผลปาล์ม

ทะลายปาล์มที่อบเสร็จแล้วจะถูกส่งลำเลียงเข้าเครื่องแยกผลปาล์มและทะลายปาล์มออกจากกัน โดยใช้เครื่อง rotary drum thresher ทะลายปาล์มเปล่าจะถูกแยกเก็บแล้วนำไปเผาเพื่อลดปริมาณวัสดุเหลือและเพื่อผลิตถ่านสำหรับใช้เป็นปุ๋ยต่อไป

การย่อยผลปาล์ม

ผลปาล์มที่แยกได้จะถูกส่งไปยังเครื่องย่อย ซึ่งจะตีผลปาล์มให้แตก หลังจากนั้นจะถูกส่งไปยังขั้นตอนการสกัดน้ำมันต่อไป

การสกัดน้ำมัน

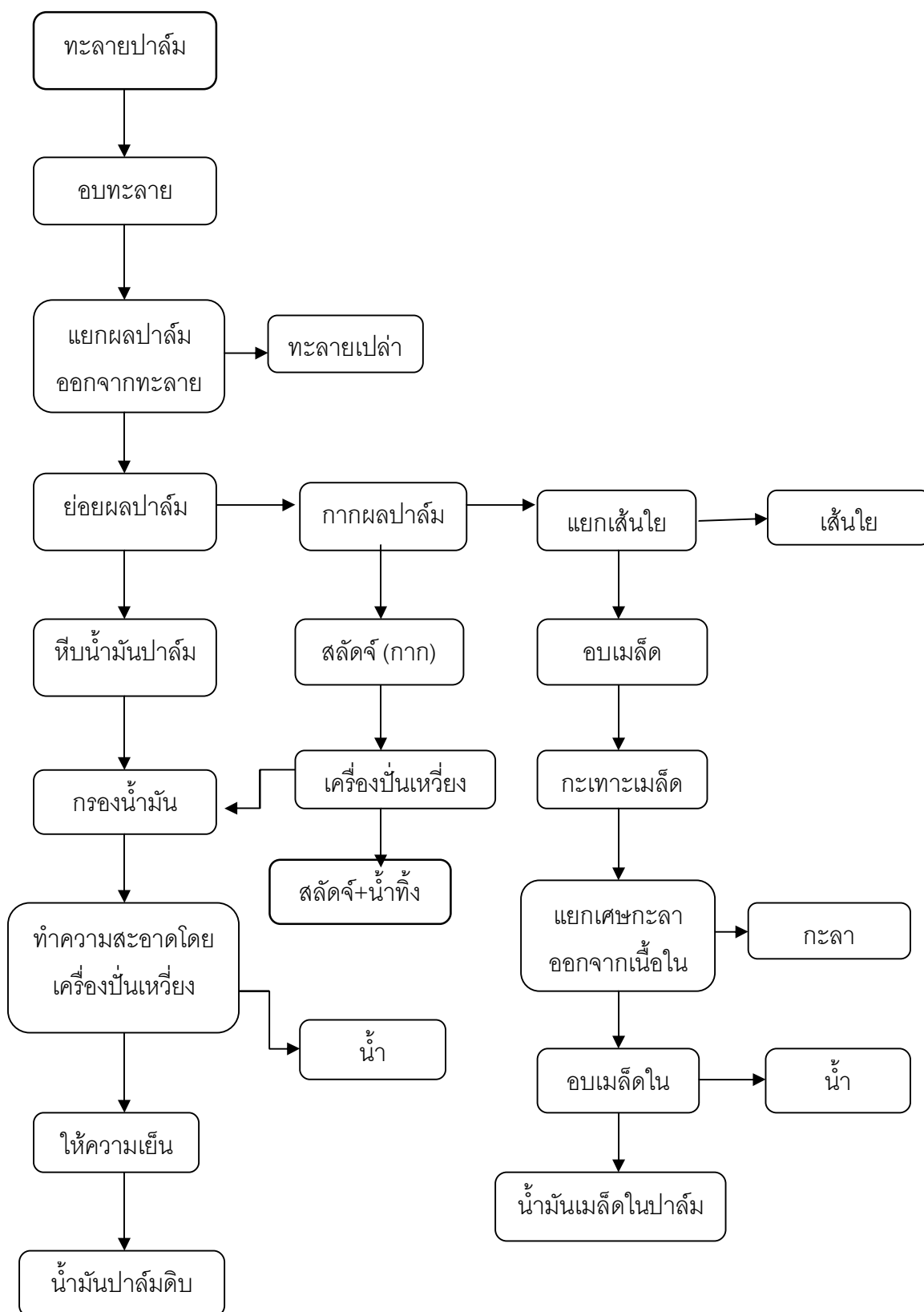
น้ำมันเกิดจากส่วนเปลือกของผลปาล์มถูกสกัดด้วยเครื่องหีบเกลียวอัด และของผสมที่มีน้ำมันอยู่ (oil phase) จะมีปริมาณสารแขวนลอยสูงทำให้แยกน้ำมันได้ยาก ซึ่งจะทำให้น้ำเสียปริมาณมาก ในส่วนที่เป็นของแข็ง (press cake) ประกอบด้วยเมล็ดและเส้นใย ซึ่งถูกทำให้ร้อนด้วยลมร้อน (135 องศาเซลเซียส) จนแห้ง แล้วแยกออกจากกันโดยใช้ไซโคลน เมล็ดปาล์มที่แยกได้ จะถูกนำไปเข้าเครื่องกะเทาะ (centrifuge crackers) เพื่อแยกเมล็ดในและกะลา โรงงานสกัดน้ำมันปาล์มส่วนใหญ่จะขายเมล็ดในปาล์มให้โรงงานสกัดน้ำมันเมล็ดใน แล้วนำเส้นใยและกะลาไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหม้อกำเนิดไอน้ำ

การกรองน้ำมันดิบ

การแยกน้ำมันจากของผสมที่มีน้ำมันอยู่จำเป็นต้องเติมน้ำร้อนลงไปให้น้ำมันดิบ แล้วผ่านตะแกรงสั่น (vibrating screen) เป็นตะแกรงกรองเส้นใยและชิ้นส่วนเล็กๆ ของส่วนเปลือกออกจากส่วนที่เป็นของเหลว น้ำมันดิบที่ได้หลังการกรองยังมีอนุภาคขนาดเล็กและน้ำปนกันอยู่ ตะแกรงชนิดนี้มีพื้นที่ผิวมาก ทำให้มีการสัมผัสของน้ำมันและออกซิเจน ซึ่งทำให้คุณภาพน้ำมันลดลง

การแยกน้ำมันในถังตกจม

วิธีการแยกน้ำมันและส่วนปนเปื้อน (น้ำและอนุภาคต่างๆ) เกิดขึ้นในถังตกจม โดยมีการให้ความร้อนด้วยไอน้ำโดยตรง หรือให้ความร้อนด้วยไอน้ำที่อยู่ในท่อปิดและอาศัยแรงโน้มถ่วงตลอดจนการเติมน้ำร้อนเพื่อปรับปรุงการแยกน้ำมัน เครื่องมือและวิธีการนี้ให้ประสิทธิภาพการแยกอย่างจำกัดรวมทั้งกลไกในการควบคุม โดยเฉลี่ยสามารถแยกน้ำมันได้เพียงร้อยละ 30 ขึ้นกับอัตราการระบรทุกพื้นที่ผิว (surface loading rate) และระยะเวลาที่ตั้งทิ้งไว้ น้ำมันที่แยกได้คงมีอนุภาคต่างๆ ปนเปื้อน และส่วนผสมที่ปล่อยออกจากถังตกจมยังคงมีน้ำมันปะปนอยู่มาก การเพิ่มระยะเวลาที่อยู่ในถังตกจมและการใช้อุณหภูมิมีผลให้น้ำมันที่ได้มีคุณภาพลดลง โรงงานสกัดน้ำมันปาล์มบางแห่งที่ใช้กระบวนการสกัดแบบมาตรฐานโดยใช้เครื่องเหวี่ยงแยก 3-phase (เครื่อง decanter) เครื่องนี้ไม่รวมอยู่ในกระบวนการสกัดแบบมาตรฐานที่ใช้ถังตกจมและเครื่องปั่นเหวี่ยงแยก



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนในกระบวนการสกัดน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม [2]

2.3 ไบโอดีเซล (Biodiesel) [3]

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกชนิดหนึ่ง ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงดีเซลที่ผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ น้ำมันรีไซเคิลจากการปรุงอาหารที่ถูกนำมาแปรรูปเชิงเคมีโดยการทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เป็นต้น มีสมบัติการเผาไหม้เหมือนกับดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังสามารถย่อยสลายได้เองตามกระบวนการทางชีวภาพในธรรมชาติ (biodegradation) และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการใช้ไบโอดีเซลเป็นการช่วยลดมลภาวะในอากาศ เนื่องจากไบโอดีเซลมีออกซิเจนผสมอยู่มากกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์น้อย อีกทั้งยังสามารถเพิ่มรายได้ให้กับเกษตรกรเพราะไบโอดีเซลผลิตมาจากน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ ปัจจุบันนี้การผลิตไบโอดีเซลมีอยู่หลายวิธี เช่น การนำน้ำมันพืชและไขมันสัตว์มาใช้โดยตรง ไบโอดีเซลแบบผสม และไบโอดีเซลโดยกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ซึ่งจะกล่าวดังต่อไปนี้

2.3.1 ไบโอดีเซลที่ใช้ น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์โดยตรง

ไบโอดีเซลที่ใช้ น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ มาจากน้ำมันพืชบริสุทธิ์หรือน้ำมันจากไขมันสัตว์ เช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันหมู เป็นต้น สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยตรง ไม่จำเป็นต้องผสมหรือเติมสารเคมีอื่นๆ เพื่อแปลงคุณสมบัติของน้ำมันอีก แต่ข้อเสียของการใช้ไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์คือ เมื่ออุณหภูมิตัวน้ำมันพืชจะยิ่งมีความหนืดสูงขึ้นจนเป็นไข ต้องให้ความร้อนในการหลอมเหลวไขแข็งและลดความหนืดของน้ำมัน ส่งผลให้หัวฉีดของเครื่องยนต์ ฉีดน้ำมันให้เป็นฝอยได้ยากและเกิดการสันดาปไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้ น้ำมันพืชยังมีสมบัติที่ระเหยตัวกลายเป็นไอน้ำน้อยมากทำให้จุดระเบิดได้ยากขึ้น ทำให้เครื่องยนต์ติดยากและเหลือคาบเขม่าเกาะที่หัวฉีด ผนังลูกสูบ แหวนและวาล์ว

2.3.2 ไบโอดีเซลแบบผสม

ไบโอดีเซลแบบผสมเกิดจากการผสมน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับน้ำมันก๊าดหรือน้ำมันดีเซล เพื่อลดความหนืดของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ทำให้ได้น้ำมันไบโอดีเซลที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากขึ้น

2.3.3 ไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

ไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ต้องผ่านกระบวนการแปรรูปด้วยกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน นั่นคือ การนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยใช้กรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเอสเทอร์ของไตรกลีเซอไรด์ โดยจะเรียกชนิดของไบโอดีเซลตามชนิดของ

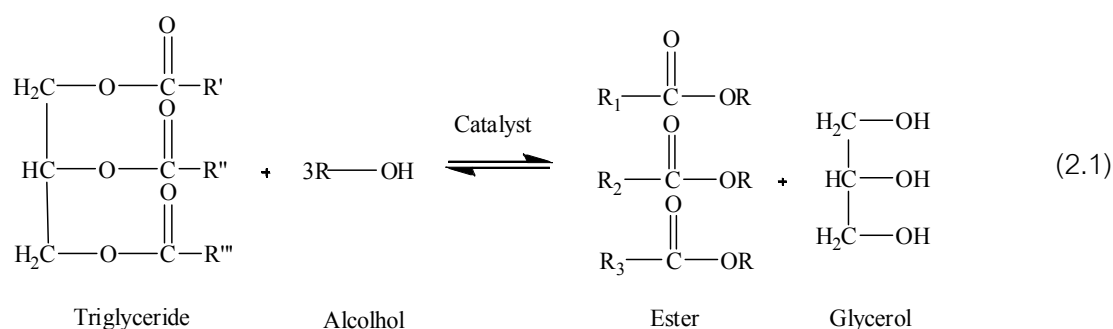
แอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ไบโอดีเซลประเภทนี้เป็นที่ยอมรับและผลิตกันโดยทั่วไป มีคุณสมบัติทางกายภาพใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด และมีความคงตัวมากขึ้น เมื่อนำมาใช้ งานกับเครื่องยนต์แล้วไม่เกิดปัญหาสามารถเติมเข้ากับเครื่องยนต์ดีเซลทุกชนิด ทั้งเติมโดยตรง หรือผสมในอัตราส่วนต่างๆ เช่น B5 คือการผสมน้ำมันดีเซลกับไบโอดีเซลในอัตราส่วน 95 ต่อ 5 หรือ B100 คือไบโอดีเซล 100% เป็นต้น

2.4 เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซล [4-5]

ปัจจุบันนี้มีการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซล เพื่อสามารถนำมาผลิตในเชิงพาณิชย์ ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นและลดต้นทุนในการผลิต และช่วยการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมัน เช่น สามารถลดความหนืดและความตึงผิวของไบโอดีเซล เป็นต้น ซึ่งกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันมีหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เทคโนโลยี CD process เทคโนโลยีเอนไซม์ไลเปส เทคโนโลยีภายใต้ภาวะเหนือวิกฤต เทคโนโลยีคลื่นไมโครเวฟ เทคโนโลยีอัลตราโซนิก และกระบวนการสองขั้นตอน เป็นต้น ซึ่งกล่าวรายละเอียดดังนี้

2.4.1 กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification)

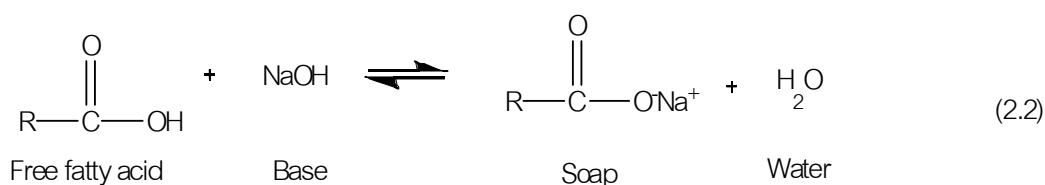
ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นกระบวนการเปลี่ยนโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ เป็นเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลและได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น เมทานอล เอทานอล เป็นต้น ดังสมการที่ 2.1



ในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเกิดได้ที่ความดันบรรยากาศ ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงจุดเดือดของแอลกอฮอล์ (ประมาณ 65 องศาเซลเซียส) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โดยทั่วไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ซึ่งแบ่งออกเป็นสองชนิด คือ กรดและเบส โรงงานผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์เกือบทั้งหมดในปัจจุบันใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส เบสจะเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่า ใช้ปริมาณเมทานอลน้อยกว่า และใช้

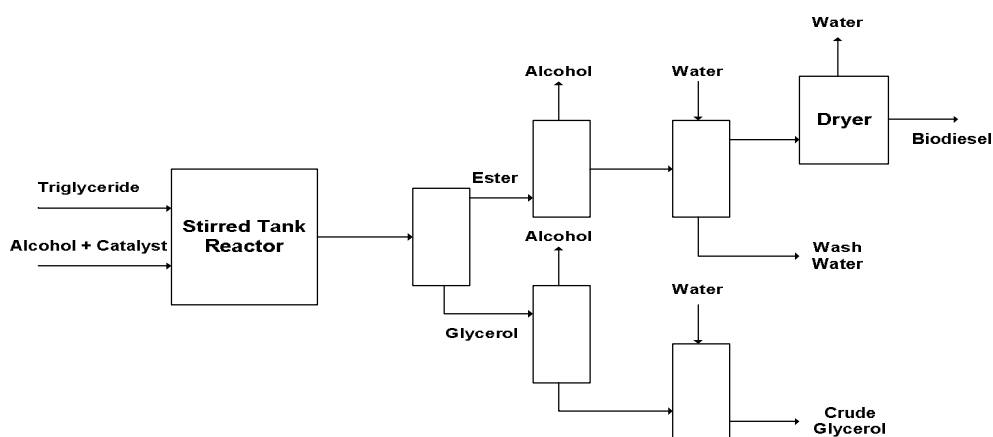
ระยะเวลาสั้นกว่าประมาณ 5 นาทีจนถึงประมาณ 1 ชั่วโมง ขึ้นกับอุณหภูมิ ความเข้มข้น การกวนผสม และอัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์และน้ำมัน โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่นิยมมากกว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากมีราคาถูกกว่า และของผสมกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นที่ต้องการของโรงกลั่นกลีเซอรอลมากกว่าด้วยโซเดียมเมทอกไซด์ (sodium methoxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสอีกชนิดหนึ่งที่ใช้กัน มีความว่องไวมากกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ละลายในเมทานอล ส่วนหนึ่งเนื่องจากการทำปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลทำให้มีน้ำเกิดขึ้น ($CH_3OH + NaOH \rightarrow CH_3O^-Na^+ + H_2O$) ซึ่งจะปลดความว่องไวของเมทอกไซด์ไอออน (CH_3O^-) ในการเข้าทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

วัตถุดิบน้ำมันเริ่มต้นที่ใช้ในกระบวนการเร่งด้วยเบสต้องมีปริมาณกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) และน้ำต่ำ โดยต้องควบคุมให้มีปริมาณกรดไขมันอิสระน้อยกว่าร้อยละ 1 ซึ่งอาจทำได้โดยการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระเป็นเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ไม่เช่นนั้นแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะทำปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (saponification) กับกรดไขมันอิสระเกิดเป็นสบู่ขึ้น ดังสมการ



กระบวนการแบบแบตช์ (batch process)

เป็นระบบการผลิตไบโอดีเซลที่ง่ายที่สุดโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันอยู่ในช่วง 4 ต่อ 1 จนถึง 20 ต่อ 1 โดยทั่วไปจะใช้ที่อัตราส่วน 6 ต่อ 1 เครื่องปฏิกรณ์อาจเป็นระบบปิด หรือต่อเข้ากับเครื่องควบแน่น (reflux condenser) อุณหภูมิของปฏิกิริยาประมาณ 65 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มากที่สุด คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ รองลงมา คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยมีปริมาณที่ใช้อยู่ในช่วงร้อยละ 0.3 ถึง 1.5 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของวัตถุดิบน้ำมันเริ่มต้น



รูปที่ 2.4 แสดงตัวอย่างกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบแบตช์ [5]

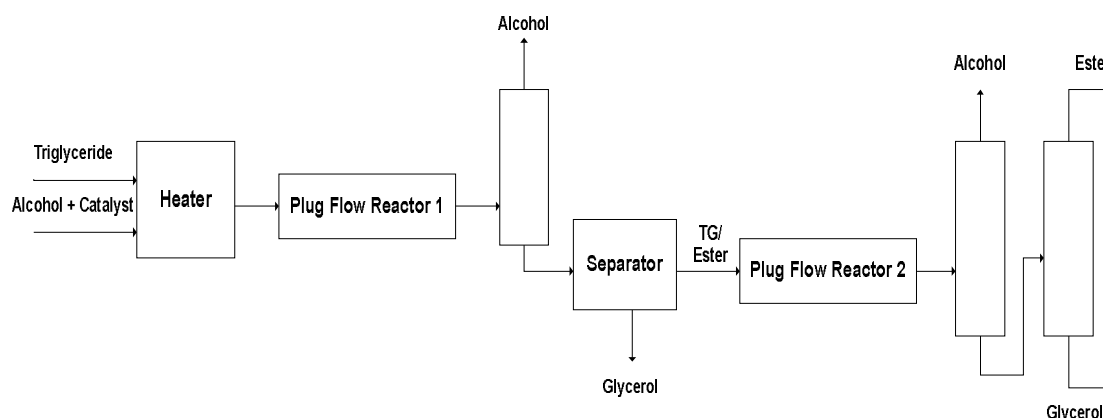
จากรูปที่ 2.4 เริ่มแรกน้ำมันจะถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ ตามด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ละลายในเมทานอล ภายใต้ภาวะการกวนอย่างต่อเนื่อง ในช่วงแรกต้องมีการกวนอย่างทั่วถึงเพื่อให้ น้ำมัน ตัวเร่งปฏิกิริยา และแอลกอฮอล์ผสมเข้ากัน ในขณะที่ช่วงท้ายของปฏิกิริยา ควรกวนให้ช้าลง เพื่อให้กลีเซอรอลที่เกิดขึ้นแยกตัวออกจากผลิตภัณฑ์น้ำมันได้ง่าย และลดการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยาอยู่ที่ 85 ถึง 94 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจึงหยุดกวน ในบางกระบวนการผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกพักให้แยกชั้นเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลภายในเครื่องปฏิกรณ์ และบางกระบวนการใช้ปั๊มดึงของผสมเข้าถังแยกต่างหาก (settling vessel) หรือแยกด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge) แอลกอฮอล์ถูกแยกออกจากชั้นกลีเซอรอลและชั้นเมทิลเอสเทอร์โดยใช้เครื่องระเหย (evaporator) หรือหน่วยแฟลช (flash unit) จากนั้นทำเมทิลเอสเทอร์ให้เป็นกลางด้วยกรด ล้างด้วยน้ำอุ่น ตามด้วยสารละลายกรดเจือจางเพื่อกำจัดเมทานอลและเกลือที่เหลืออยู่ และทำให้แห้ง ถ้ายผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์สุดท้ายที่ได้เข้าสู่ถังเก็บ ส่วนกลีเซอรอลจะถูกทำให้เป็นกลางและล้างด้วยน้ำ จากนั้นผ่านเข้าสู่หน่วยกลั่นต่อไป ผู้ผลิตบางรายใช้กระบวนการแบบสองขั้นตอน โดยมีระบบแยกกลีเซอรอลออกระหว่างขั้นตอนทั้งสองด้วย เพื่อเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนให้มากกว่า 95 ในบางกรณีอาจเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันด้วย เวลาในการทำปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 20 นาที ถึงมากกว่า 1 ชั่วโมง

จากลักษณะอย่างง่ายของระบบแบตช์ มีการประยุกต์ใช้ระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่องกัน (continuous stirred tank reactors: CSTR) ปริมาตรภายในเครื่องปฏิกรณ์แรกจะถูกออกแบบให้มีขนาดใหญ่เพื่อเพิ่มเวลาและให้เกิดปฏิกิริยาได้มาก เมื่อออกจากเครื่องปฏิกรณ์แรก กลีเซอรอลจะถูกแยกออก และน้ำมันจะผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่สอง โดยมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาและเมทานอลเข้าไปใหม่ ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดอย่างรวดเร็ว ให้ร้อยละการเปลี่ยนมากกว่า 98 สิ่งที่สำคัญในการออกแบบระบบเครื่องปฏิกรณ์ CSTR คือ การกวนผสมอย่างทั่วถึงเพื่อให้ของ

ผสมภายในเครื่องปฏิกรณ์มีองค์ประกอบเหมือนกัน อย่างไรก็ตาม การกวนผสมนี้อาจทำให้กลีเซอรอลกระจายตัวเข้าไปในชั้นเมทิลเอสเทอร์ได้มากขึ้น ทำให้ต้องใช้เวลานานขึ้นในการแยกกลีเซอรอลออกจากผลิตภัณฑ์น้ำมัน

กระบวนการแบบระบบต่อเนื่อง (continue process)

กระบวนการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (plug flow reactor) ซึ่งจะมีการผสมกันตามแนวแกนเพียงเล็กน้อย การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้ในระบบต่อเนื่อง จะมีช่วงระยะเวลาทำปฏิกิริยาสั้นประมาณ 6 ถึง 10 นาที ดังนั้นโดยทั่วไปจะใช้ระบบแบบสองขั้นตอน โดยมีสวแยกเมทานอลและกลีเซอรอลขึ้นระหว่างเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสอง (ดังรูปที่ 2.5) และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูงขึ้น เพื่อเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา

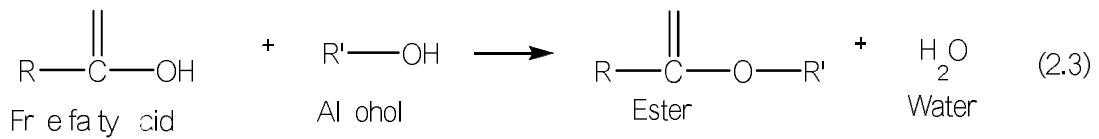


รูปที่ 2.5 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบ plug flow [5]

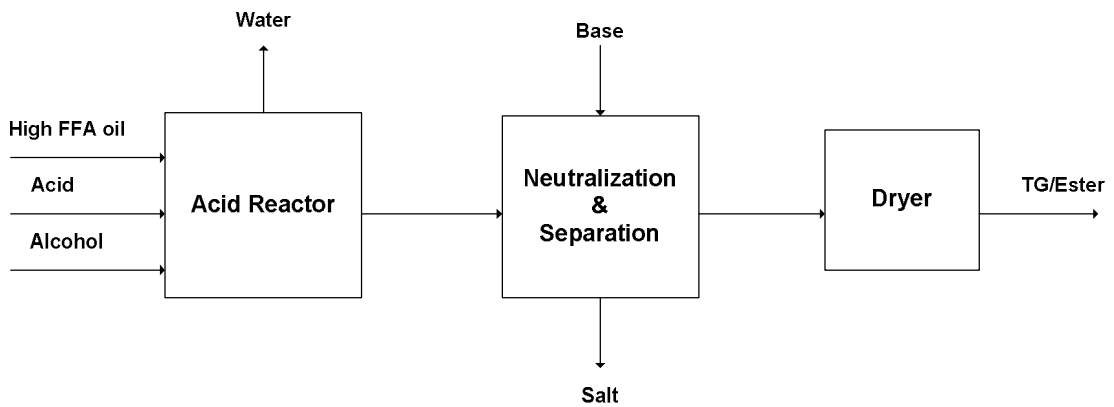
2.4.2 กระบวนการเอสเทอริฟิเคชันและทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (esterification and transesterification)

เนื่องจากในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยเบส จำเป็นต้องควบคุมปริมาณกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบน้ำมันให้ต่ำกว่าร้อยละ 2 ซึ่งโดยทั่วไปจะลดให้เหลือน้อยกว่าร้อยละ 1 ดังนั้นในกระบวนการที่ใช้วัตถุดิบราคาถูกและมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง เช่น ไขมันสัตว์ น้ำมันพืชใช้แล้ว ซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 2-30 จำเป็นต้องมีขั้นตอนการกำจัดกรดไขมันอิสระออก

ในกระบวนการนี้ ขั้นตอนแรกเป็นการทำเอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชด้วยแอลกอฮอล์ โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งนิยมใช้กรดซัลฟิวริก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์และน้ำ ดังสมการที่ 2.3 ตัวอย่างกระบวนการกำจัดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน



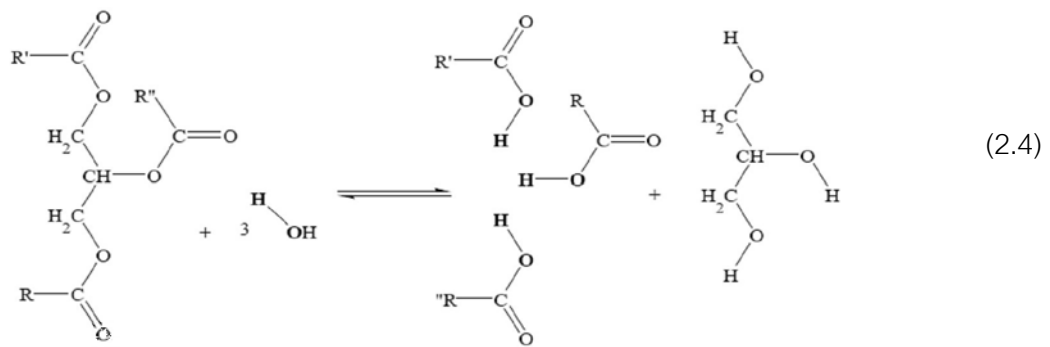
โดยทั่วไปใช้อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันสูง เช่นเดียวกับกรณีการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (รูปที่ 2.6) คือ ประมาณ 20 ต่อ 1 ถึง 40 ต่อ 1 และเวลาในการทำปฏิกิริยาประมาณ 10 นาทีจนถึงประมาณ 2 ชั่วโมง ในบางกระบวนการจำเป็นต้องใช้กรดปริมาณมาก เนื่องจากในปฏิกิริยานี้มีน้ำเกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง กรดจะรวมตัวกับน้ำอยู่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้สูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาและการเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงจำเป็นต้องแยกน้ำออกโดยการระเหย การปล่อยให้แยก หรือการปั่นเหวี่ยง น้ำที่ถูกแยกออกจะเป็นของผสมของน้ำและเมทานอล จากนั้นทำเมทิลเอสเทอร์ให้เป็นกลางด้วยเบส และทำให้แห้งไตรกลีเซอไรด์และเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากขั้นตอนนี้ สามารถผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เลย



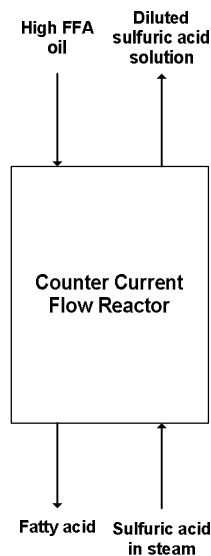
รูปที่ 2.6 กระบวนการกำจัดกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบน้ำมัน [5]

2.4.3 ไฮโดรไลซิสและเอสเทอร์ฟิเคชัน (hydrolysis and esterification)

กระบวนการนี้เป็นวิธีการหนึ่งในการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบราคาถูกที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ทำโดยการเปลี่ยนน้ำมันพืชตั้งต้นทั้งหมดเป็นกรดไขมันและกลีเซอรอลผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ในภาวะที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.4



ปกติขั้นตอนนี้ทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลสวนทางต่อเนื่อง (counter-current continuous flow reactor) โดยใช้กรดซัลฟิวริกและไอน้ำ (รูปที่ 2.7) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นกรดไขมันบริสุทธิ์และกลีเซอรอล สิ่งเจือปนอื่น ๆ ที่ผสมอยู่ในวัตถุดิบน้ำมันส่วนใหญ่จะปะปนในชั้นกลีเซอรอล และบางส่วนออกมาพร้อมกับไอน้ำและน้ำ กรดไขมันบริสุทธิ์จะถูกบ่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลสวนทางอีกเครื่องหนึ่ง เพื่อทำเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่อไป



รูปที่ 2.7 การไฮโดรไลซิสวัตถุดิบน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง [5]

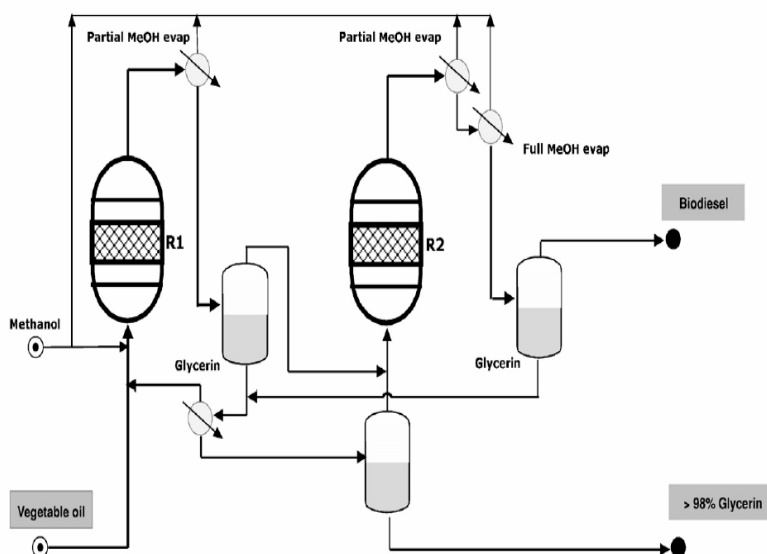
การผลิตไบโอดีเซลโดยการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันบริสุทธิ์ด้วยกรด มีการทำมานานกว่า 10 ปีแล้ว ซึ่งให้ร้อยละผลได้เมทิลเอสเทอร์มากกว่า 99 กระบวนการอาศัยหลักการไหลสวนทางกันของกรดไขมันและสารละลายกรดซัลฟิวริกในเมทานอล น้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะถูกแยกออกจากผลิตภัณฑ์ไปในตัวโดยการละลายในเมทานอล สำหรับในระบบที่เป็นแบตช์ น้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาจะรวมตัวกันและแยกเฟสออกจากของผสม ทำให้ปฏิกิริยาชะงักได้ เนื่องจากกรดซัลฟิวริกในเมทานอลจะละลายรวมกับน้ำ ทำให้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ วิธีหนึ่งที

ช่วยลดปัญหาปริมาณน้ำในระบบได้ คือ การแบ่งกระบวนการออกเป็นสองขั้นตอน โดยภายหลังการทำปฏิกิริยาในขั้นตอนแรก สารละลายกรดในเมทานอลจะถูกแยกออก และมีการเติมกรดและเมทานอลเข้าไปใหม่ ซึ่งจะช่วยลดปริมาณน้ำได้และทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เกือบสมบูรณ์

เนื่องจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลดังกล่าวข้างต้น ใช้กรดหรือเบสที่ละลายเป็นวัฏภาคเดียวกันกับเมทานอล น้ำมันตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลที่ได้ ทำให้ต้องใช้ปริมาณมากในการล้างเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงจะมีความบริสุทธิ์และมีสมบัติเหมาะสมในการใช้งาน ซึ่งก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมาก ดังนั้นเพื่อเป็นการลดขั้นตอนการล้าง และลดการปนเปื้อนของผลิตภัณฑ์ เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลแบบต่าง ๆ จึงได้ถูกวิจัยและพัฒนาขึ้น

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้ภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล (supercritical methanol conditions) เป็นทางเลือกหนึ่ง ในการลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงและเวลาในการทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ภายใน 4 นาที ใช้ได้กับวัตถุดิบน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการสะอาด เนื่องจากไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถลดปัญหาน้ำเสียได้ อย่างไรก็ตาม ต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันสูง (ประมาณ 42 ต่อ 1) กระบวนการต้องทำที่อุณหภูมิและความดันสูง (ประมาณ 350 องศาเซลเซียส 43 เมกกะพาสกัล) การขยายกำลังการผลิตและการบำรุงรักษาของกระบวนการต้องลงทุนมาก เสียค่าใช้จ่ายสูง

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) ชนิดเบสประเภทโลหะออกไซด์ (metal oxide) (รูปที่ 2.8) ซึ่งละลายได้น้อยในเมทานอล ช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน ลดการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา และลดขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลได้ ปฏิกิริยาทำได้ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แต่ตัวเร่งประเภทนี้มีความว่องไว้น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เนื่องจากมีข้อจำกัดการถ่ายโอนมวลสาร (mass transfer limitation) ของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์มายังพื้นผิวของตัวเร่ง โดยทั่วไปจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันสูงขึ้น เพื่อให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนสูงตามต้องการ การใช้ตัวทำละลายร่วม (co-solvent) เช่น THF เฮกเซน สามารถช่วยให้ น้ำมัน เมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกันได้ดีขึ้น และช่วยลดภาวะของการทำปฏิกิริยาหลงได้ จุดเด่นของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ สามารถนำกลับมาใช้ได้หลายครั้ง จึงน่าจะช่วยลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลได้



รูปที่ 2.8 กระบวนการ Esterfip-H ซึ่งพัฒนาขึ้นโดย Institut Français du Pétrole (IFP) [6]

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่ในที่สุดจะเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากที่ปฏิกิริยาลิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดผ่านการสร้างพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งสถานะภาคเทียบกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็น 2 ประเภท คือ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทั้งในสถานะแก๊สหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีตำแหน่งการเร่งปฏิกิริยาชัดเจน เช่น กรดซัลฟิวริก โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สารประกอบโลหะอินทรีย์ (organometallic compounds) ที่มีลิแกนด์ไม่อิ่มตัว (unsaturated ligand) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือ มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวล (mass-transfer limitation) ต่ำ จึงให้อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาสูง ในภาวะการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง แต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก บางกรณีต้องมีการสะเทินเพื่อหยุดปฏิกิริยา วิธีการส่วนใหญ่ที่ใช้ในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ การกลั่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย การล้างด้วยน้ำ นอกจากนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยาก และมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาสั้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์คือสามารถแยกออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ ช่วยลดปริมาณการใช้สารเคมีและพลังงาน ลดปริมาณของเสียจากกระบวนการ สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ มีความแข็งแรงเชิงกล (chemical strength) สูงและทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง จึงสามารถใช้ในภาวะที่มีอุณหภูมิหรือความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่าและยังสามารถเพิ่มผลได้ของผลิตภัณฑ์ (product yield) และความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ (product selectivity) ที่ต้องการ โดยการดัดแปรลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาที่ใช้ โดยแสดงการเปรียบเทียบปัจจัยต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบปัจจัยในการเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ [6]

ปัจจัย	การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์	การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์
สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา	สูง	แปรค่าได้
ภาวะของปฏิกิริยา	ไม่รุนแรง	รุนแรงกว่า
อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา	แปรค่าได้	นาน
การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	ต่ำ	สูง
ปัญหาจากการแพร่	ไม่มี	อาจมีผล
การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้งาน	ทำไม่ได้	ราคาแพง

ตารางที่ 2.1 เป็นการเปรียบเทียบสมบัติ และปัจจัยต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูง และสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า อีกทั้งภาวะการทดลองที่ใช้ไม่รุนแรง แต่ข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยากกว่า และอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์สั้นกว่า

ข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์คือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ในภาวะที่มีอุณหภูมิ และ/หรือ ความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานและนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า เพื่อให้เห็นภาพคร่าวๆของชนิดตัวเร่ง

ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์และภาวะที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช คณะผู้วิจัยจึงขอยกตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องมาพอสังเขปดังนี้

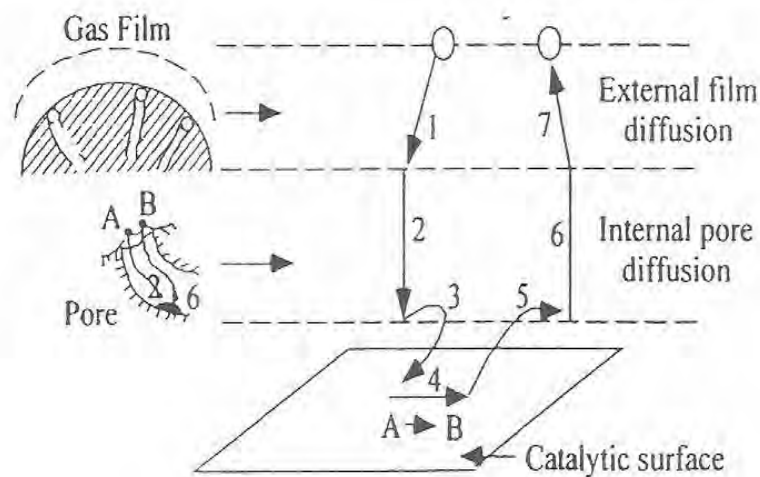
งานวิจัยด้านตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลหรือเอทานอลแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มใหญ่ ๆ คือ 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด และ 2) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดมีข้อดีคือ สามารถใช้กับสารตั้งต้นที่มีกรดไขมันอิสระในปริมาณสูงได้โดยไม่ทำให้เกิดสบู่ และไม่อ่อนไหวต่อความชื้นหรือน้ำที่ปนอยู่ในน้ำมันหรือแอลกอฮอล์

ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต [7] ซีโอไลต์ชนิดกรด [8] ทินออกไซด์ (SnO_2) [9] ซัลเฟตทินออกไซด์ ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$) [10] ซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) [11] เฮเทอโพลีแอซิด (Heteropolyacids: HPAs) บนตัวรองรับมีโซพอร์รัสโมเลกุลาร์ซีฟ MCM-41 [12] เป็นต้น อย่างไรก็ตาม การเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้เกิดขึ้นช้ามากที่ภาวะปกติ (อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียสและความดันบรรยากาศ) ซึ่งอาจเนื่องมาจากการดูดซับอย่างแข็งแรง (strong adsorption) ของโมเลกุลเมทานอล และไตรกลีเซอไรด์บนตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จำเป็นต้องทำที่ภาวะรุนแรง (อุณหภูมิมากกว่า 200 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันสูง) เพื่อเร่งปฏิกิริยาให้ดำเนินไปรวดเร็วขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดได้รับความสนใจน้อยในการนำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตระดับอุตสาหกรรม

ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และโซเดียมอะลูมิเนต (NaAlO_2) เป็นต้น บนตัวรองรับแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) และซิลิกอนออกไซด์ (SiO_2) ภายใต้ภาวะความดันบรรยากาศและอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบว่า แคลเซียมออกไซด์บนตัวรองรับแมกนีเซียมออกไซด์ (CaO/MgO) ให้ผลได้สัมพัทธ์ของเมทิลเอสเทอร์ (relative methyl ester yield) มากที่สุด รองลงมาคือ โพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแมกนีเซียมออกไซด์ ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$) และโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม CaO/MgO ช่วยเร่งปฏิกิริยาข้างเคียงหรือปฏิกิริยาแซฟอนิฟิเคชัน (saponification reaction) ทำให้ได้ปริมาณสบู่มาก จึงยังไม่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้ในอุตสาหกรรม ในขณะที่ $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ แม้ว่าจะให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงเช่นเดียวกัน แต่พบว่าเกิดการละลายของโพแทสเซียมจากตัวรองรับลงในสารละลาย จึงไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้กลับมาใช้ใหม่ได้ [13]

2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysts)

การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์เกิดขึ้นบนผิวสัมผัส (interface) ระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สหรือของเหลวกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยทั่วไปกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ สามารถอธิบายเป็น 7 ขั้นตอน (รูปที่ 2.13) ดังนี้



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [14]

- 1) การถ่ายโอนของมวลสารตั้งต้นจากของไหลภายนอกไปยังผิวสัมผัสระหว่างของไหลและของแข็ง (พื้นผิวด้านนอกของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา) โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเป็นแรงขับเคลื่อน (driving force)
- 2) ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นรูพรุน สารตั้งต้นจะแพร่เข้าสู่ภายในอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา (intraparticle diffusion) โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเช่นเดียวกับขั้นตอนที่ 1
- 3) การดูดซับ (adsorption) สารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไว (active site) ภายในของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยการสร้างพันธะเคมี หรือการดูดซับทางเคมี (chemisorption) ซึ่งจะเกิดขึ้นแบบชั้นเดียว (monolayer)
- 4) สารตั้งต้นที่ถูกดูดซับเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่องไวบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ ปฏิกิริยาโดยทั่วไปขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยารวม
- 5) การคายสารผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งที่ว่องไว ขั้นตอนนี้เกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับไว้อยู่ในภาวะสมดุลแล้ว สารผลิตภัณฑ์จะถูกปล่อยออกจากตำแหน่งที่ว่องไว

- 6) การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งที่ว่องไวผ่านรูพรุนออกสู่พื้นผิวด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา โดยภายในรูพรุนจะมีความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่าพื้นผิวด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา การแพร่จึงเกิดขึ้นเอง
- 7) การถ่ายโอนมวลของสารผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มที่ปกคลุมตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังของไหลภายนอก โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์เช่นเดียวกับขั้นตอนที่ 6

2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst preparation) [15-17]

ขั้นตอนก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือการสำรวจรวบรวมข้อมูลต่าง ๆ จากวารสารวิชาการ เตรียมสารเคมีและอุปกรณ์ ขั้นตอนต่อไปคือการเลือกชนิดของตัวรองรับและสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน คือ วิธีอิมเพกเนชัน (impregnation) วิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) วิธีคลุกเคล้า (kneading) วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) และวิธีหลอมเหลว (melting) เป็นต้น หลังจากที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้ว อาจจำเป็นที่จะต้องทำการล้างซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้น้ำ เพื่อกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออก จากนั้นทำการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆ ที่อุณหภูมิ 80-300 องศาเซลเซียส ขั้นตอนสุดท้ายคือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์ หรืออาจจะมีไอน้ำพร้อมทั้งกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออกไป ถ้าการเผาถูกดำเนินภายใต้ภาวะที่มีอากาศ เกลือของโลหะหรือเกลือไฮดรอกไซด์ของโลหะจะเปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์ และถ้าโลหะออกไซด์นั้นถูกรีดิวซ์อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงก็จะทำให้เกิดเป็นโลหะขึ้น

2.7.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ด้วยวิธีต่าง ๆ

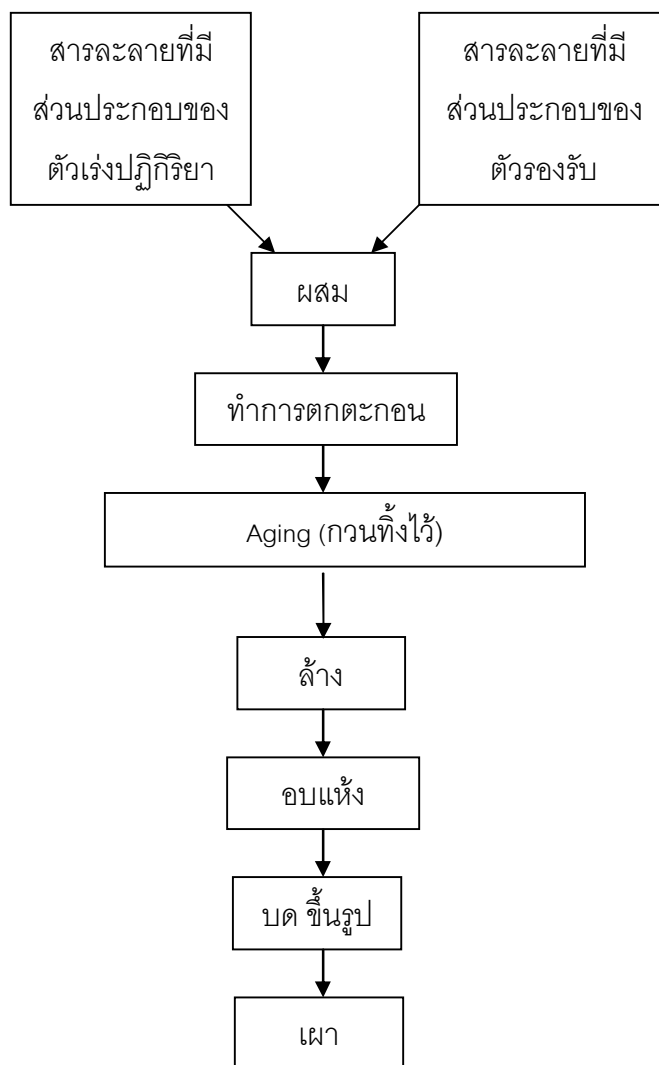
วิธีการตกตะกอน (precipitation method)

การตกตะกอนเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันอยู่อย่างกว้างขวาง แบ่งออกเป็น 2 วิธี

- การตกตะกอนร่วม (co-precipitation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นสามารถทำได้โดยการนำเอาสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 1 ชนิดและสารละลายที่มี 1 ชนิด และสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวรองรับผสมเข้าด้วยกันหลังจากนั้นทำการเติมสารก่อตะกอน (precipitant) ลงไป ในบางครั้งการตกตะกอนร่วมอาจจะมีเพียง

ส่วนประกอบของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 2 ชนิดเท่านั้น โดยไม่มีส่วนประกอบของตัวรองรับก็ได้ หลังจากที่ได้ตะกอนแล้วก็จะทำการล้าง อบ ขึ้นรูป และเผาต่อไป แสดงดังรูป 2.10



รูปที่ 2.10 กระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการตกตะกอนร่วม [15]

- วิธีตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ

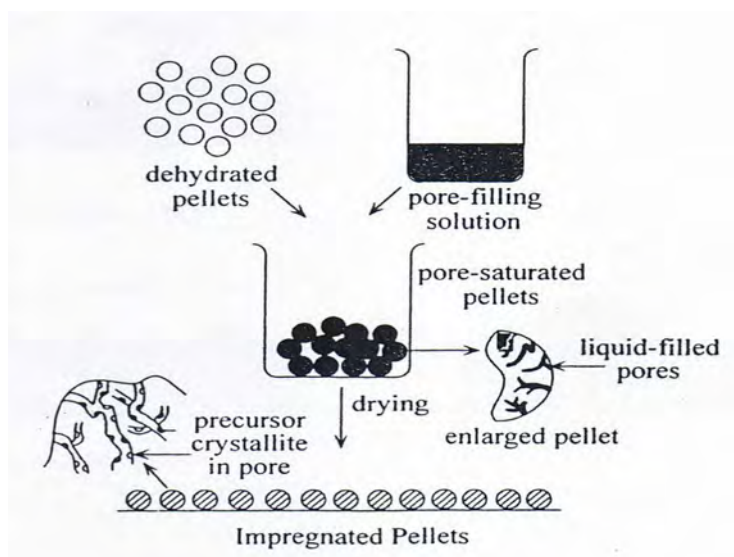
วิธีการนี้สามารถทำได้ คือ เติมตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นทำการกวนไปพร้อมๆ กับเติมสารก่อตะกอน ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาจะก่อตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ ต่อจากนั้น จะทำการล้างสารก่อตะกอนที่มากเกินไปหรือแอนไอออนออกด้วยน้ำ พร้อมทั้งทำการอบและเผาต่อไป ตัวรองรับที่ใช้ อาจจะมีลักษณะเป็นเม็ด ผง hydrogel หรือ hydrosol

วิธีอิมเพรกเนชัน (impregnation)

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับวิธีหนึ่ง ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันมากที่สุด วิธีอิมเพรกเนชันเป็นวิธีการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์หลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการทำให้ตัวรองรับชุ่มด้วยสารละลายนั้น ซึ่งสามารถแบ่งออกได้ 5 วิธี คือ

- วิธีทำให้แบบเปียกชุ่ม (incipient wetness)

วิธีนี้เป็นวิธีการทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มไปพร้อม ๆ กับการวัดปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับนั้นกรรมวิธี (ในรูปที่ 2.11) คือ กวนตัวรองรับไปพร้อม ๆ กับหยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยบิวเรตลงบนพื้นผิวของตัวรองรับ จนกระทั่งตัวรองรับนั้นเปียกอย่างทั่วถึง แต่ไม่เหลือมากจนเกินไป ปริมาณการฉาบสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย



รูปที่ 2.11 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี incipient wetness impregnation [17]

- วิธีดูดซับ (adsorption)

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ ก่อนการเตรียมจะต้องตรวจสอบดูว่าตัวรองรับที่เลือกใช้สามารถดูดซับสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไอออนของโลหะได้มากน้อยเพียงใด หลังจากนั้นจึงทำการดูดซับภายใต้ภาวะที่จะทำให้ปริมาณการดูดซับต่ำกว่าการดูดซับอิมตัว เพื่อให้มั่นใจว่าปริมาณของสารทั้งหมดถูกดูดซับจนหมด แต่ถ้การดูดซับถูกกระทำขึ้นโดยการแช่ตัวรองรับในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินกว่าปริมาณการ

ดูดซับที่อิ่มตัว และตามด้วยการกรองเอาส่วนที่เกินออกแล้ว เราจะเรียกวิธีนี้ว่าการดูดซับที่ภาวะสมดุล (equilibrium adsorption)

- **วิธีการดูดซึม (pore filling)**

การเตรียมโดยวิธีนี้ ผู้เตรียมจะต้องวัดหาปริมาตรของรูพรุนภายในตัวรองรับก่อน หลังจากนั้นก็จะเติมสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุน ซึ่งตัวรองรับก็จะดูดเอาสารละลายเหล่านั้น เข้าไปในรูพรุน

- **วิธีการระเหยจนแห้ง (evaporation to dryness)**

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและนำขึ้นวางบนอ่างน้ำร้อน ทำการกวนไปพร้อม กับให้ความร้อนกับตัวทำละลาย (เช่น น้ำ) จะถูกระเหยจนกระทั่งส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแห้งติดอยู่บนตัวรองรับ วิธีนี้เหมาะสำหรับใช้ในกรณีที่ต้องการให้ปริมาณการอบมีจำนวนมาก ๆ แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือ ยากที่จะทำให้การกระจายตัวส่วนประกอบเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ

- **วิธีพ่น (spray)**

วิธีการนี้จะทำโดยการใส่ตัวรองรับเข้าไปในเครื่องระเหย และทำการทำกวนไปพร้อมๆ กับระบายแก๊สออกจากเครื่องระเหยนั่น หลังจากนั้นทำการพ่นสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับไปพร้อมกับอบให้แห้ง

วิธีการคลุกเคล้า (kneading)

เริ่มด้วยการเตรียมตตะกอนของส่วนประกอบที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจจะมีมากกว่า 1 ชนิดก่อน หลังจากนั้นจึงเติมตัวรองรับที่มีลักษณะเป็นผงหรือ hydrogel หรือ hydrosol ผสมลงไปกับตะกอนดังกล่าวที่ได้เตรียมขึ้น นอกจากนี้ยังอาจจะมีการเติมสารยึดเหนี่ยว เช่น น้ำผสมลงไปด้วย หลังจากนั้นจะทำการคลุกเคล้าด้วยเครื่อง ball mill วิธีนี้จะทำให้ได้ส่วนผสมที่ค่อนข้างมีความสม่ำเสมอดี

วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange)

ตัวรองรับที่สามารถนำมาใช้ในการเตรียมโดยวิธีนี้ จะต้องมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้ เช่น ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ซิลิกา ซิลิกาอะลูมินา เรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออน และถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดไนตริก เป็นต้น การเตรียมโดยวิธีนี้จะมีข้อดี คือ ทำให้การกระจายตัวของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับสูง เนื่องจากแคต

ไอออนของโลหะจะหยุดนิ่งอยู่บนตัวรองรับนั้น ดังนั้นปริมาณการจับจึงขึ้นอยู่กับปริมาณแคตไอออนของตัวรองรับที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับแคตไอออนของโลหะนั้นได้ โดยไม่สามารถจับได้เกินกว่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมโดยวิธีนี้ คือ โลหะที่มีค่า เช่น Pt, Pd เป็นต้น

วิธีการละลายและการตกตะกอน (dissolution-precipitation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้เป็นการใช้ภาวะความเป็นกรด เพื่อละลายสารประกอบที่ไม่ละลายหรือละลายได้ยากให้ละลายอยู่ในรูปของโลหะไอออน และจะเกิดการตกตะกอนอยู่บนตัวรองรับ แล้วนำไปอบและเผาที่อุณหภูมิสูงจะเกิดวัสดุภาคใหม่ขึ้น

2.7.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา มีงานวิจัยด้านตัวเร่งปฏิกิริยารวพิษสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอลหรือเอทานอลเป็นจำนวนมาก ซึ่งวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีหลากหลาย แต่ที่วิธีที่นิยมเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การอิมเพกเนชัน การตกตะกอนร่วม เป็นต้น ดังจะเห็นว่า มีรายงานการวิจัย [18] K_2CO_3 , KF, $LiNO_3$, NaOH, KOH, KNO_3 , $NaNO_3$ และ $RbNO_3$ โหลดบนตัวรองรับอะลูมินา (Al_2O_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดเบส พบว่า K_2CO_3/Al_2O_3 จะพบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่พบว่าเกิดการหลุดออกของโลหะ และยังมี [19] การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา KOH/NaX zeolite และ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการทดสอบการนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดนี้กลับมาใช้ใหม่พบว่าผลได้เมทิลเอสเทอร์ที่ได้ลดลงมาก เนื่องจากโพแทสเซียมซึ่งเป็นตำแหน่งเบสที่ว่องไวหลุดออกจากตัวรองรับ เพราะโลหะหมู่ 1 สามารถละลายได้ในเมทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีปริมาณตำแหน่งเบสที่ว่องไวลดลง

จะเห็นได้ว่าวิธีอิมเพกเนชัน เมื่อนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการโหลดโลหะที่ว่องไวจำพวกโลหะแอลคาไลน์ เช่น โซเดียม โพแทสเซียมลงบนตัวรองรับออกไซด์จะเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้เร็วมาก แต่มักประสบปัญหาการหลุดและละลายของโลหะเหล่านั้นในเมทานอล ทำให้ไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ได้อีก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จึงไม่เหมาะสมในการใช้งานจริงในอุตสาหกรรม

โลหะแอลคาไลน์เอิร์ทมีความเป็นเบสน้อยกว่าและเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ช้ากว่าโลหะแอลคาไลน์ แต่สภาพการละลาย (solubility) ในน้ำและเมทานอลมีค่าน้อยกว่ามาก ทำให้เหมาะสมสำหรับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารวพิษสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีเมทานอลเป็นสารตั้งต้น ซึ่งในกลุ่มของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และ

แคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจมากที่สุด นอกจากจะมีความเป็นเบสสูงและละลายในเมทานอลได้น้อยแล้ว ยังไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมด้วย แคลเซียมออกไซด์เกิดจากการสลายตัวด้วยความร้อนจากแหล่งธรรมชาติ เช่น หินปูน (limestone) ซึ่งมีองค์ประกอบหลักเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) หินโดโลไมต์ (dolostone) ซึ่งเป็นคาร์บอเนตผสมของแคลเซียมและแมกนีเซียม ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ยิปซัม (gypsum) เบนโทไนต์ชนิดแคลเซียม (bentonite) ชอล์ค (chalk) แร่แคลเซียมฟอสเฟต (calcium phosphate) เป็นต้น ซึ่งมีราคาถูก หาได้ง่าย และพบได้ในหลายพื้นที่ในภาคตะวันออกเฉียงและภาคใต้ของประเทศไทย นอกจากนี้ สารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตยังพบในโครงสร้างแข็งของสิ่งมีชีวิตหลายชนิด เช่น กระดองปลาหมึก เปลือกหอยชนิดต่าง ๆ เป็นต้น จากการหลุดออกของโลหะเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการอิมเพรกเนชัน ดังนั้นจึงขอยกตัวอย่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

Ngamcharussrivichai และคณะ [20] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จากโดโลไมต์ด้วยวิธีการตกตะกอน (precipitation) ไอออนของโลหะประจุบวกสอง ได้แก่ แมกนีเซียม แคลเซียมและแบเรียม และโลหะประจุบวกสาม ได้แก่ อะลูมิเนียมและแลนทานัม บนโดโลไมต์ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิในช่วง 600 – 800 องศาเซลเซียส และภายหลังการตกตะกอนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการผลการทดสอบปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดคือ Ca/DM-800 ซึ่งเตรียมโดยการตกตะกอนไอออนของแคลเซียมบนโดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 99.9

Yan และคณะ [21] ศึกษาผลของภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ ต่อโครงสร้างและความสามารถในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอล การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้งหมด 4 วิธี ได้แก่ การตกตะกอนด้วยแอมโมเนีย-เอทานอล-คาร์บอนไดออกไซด์ การผสมทางกายภาพ การอิมเพรกเนชัน และการตกตะกอนร่วม พบว่าวิธีการตกตะกอนด้วยแอมโมเนีย-เอทานอล-คาร์บอนไดออกไซด์ จะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิว ความแรงเบส และปริมาณตำแหน่งเบสสูงสุด และมีความสามารถในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีที่สุดด้วย ทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณของแคลเซียมและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วย

จะเห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่อนจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มี uniform เดียวกัน และอาจเกิดเป็นองค์ประกอบใหม่ได้ ขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นและสภาวะที่ใช้ในการเตรียม

2.8 การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ [22]

การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องให้มีขนาดและรูปร่างที่เหมาะสมในการนำไปใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่างๆ และอาจมีการใส่ตัวประสาน (binder) เข้าไปด้วย เพื่อให้เม็ดของตัวเร่งปฏิกิริยาคงตัว และไม่แตกหักง่ายเมื่อนำไปใช้งานที่ภาวะของปฏิกิริยา ตัวประสานที่นิยมใช้กัน ได้แก่ อะลูมินา ซิลิกา และดินเหนียว (clay) เป็นต้น ในเชิงพาณิชย์การอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้อุปกรณ์อัดสำเร็จรูป เช่น เครื่องอัด (extruder) ซึ่งจะขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเส้นยาว และต่อเข้ากับเครื่องทำเม็ด เช่น spheritizer เป็นต้น เพื่อทำให้เป็นเม็ดกลมขนาดที่ต้องการ หรือเครื่องอัดที่มีใบมีดตัดตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดที่ต้องการเลย อย่างไรก็ตาม การเติมตัวประสานหรือสารอื่น ๆ ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา และการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ด จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวเปลี่ยนแปลงไป ในบางกรณีอาจเกิดสารประกอบใหม่ ซึ่งจะทำให้ความว่องไวและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปด้วยได้

กระบวนการอัดขึ้นรูปของผสมเปียก (the paste extrusion process)

กระบวนการเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและวัสดุที่ใช้ในการอัดขึ้นรูป อาจจะต้องใช้หลายขั้นตอน เพื่อให้ได้รูปแบบของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ การอัดขึ้นรูปสามารถสรุปดังตารางที่ 2.2

- Dry mixing

การผสมแบบแห้งมีวัตถุประสงค์เพื่อให้ของผสมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยการนำส่วนประกอบที่เป็นผงจะค่อยๆ ผสมเข้าด้วยกัน แล้วเติมของเหลวลงในของผสม พบว่าความหนืดของของผสมจะมากขึ้น จึงทำให้กวนเข้ากันได้ยากขึ้น ถ้าเติมสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ควรใช้เครื่องกวนเพื่อให้ได้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แต่มีสารบางชนิดที่จับตัวเป็นก้อนไม่สามารถกวนให้เป็นเนื้อเดียวกันได้ สามารถแก้ปัญหานี้ได้โดยการตัวประสาน ซึ่งช่วยให้ของผสมกระจายตัวมากขึ้น

- Wet mixing

กระบวนการผสมแบบเปียกจำเป็นต้องรู้ปริมาณน้ำที่แน่นอนที่จะทำให้ของผสมกระจายเป็นสารเนื้อเดียวกัน ดังนั้นในระหว่างขั้นตอนนี้ต้องผสมของผสมอย่างต่อเนื่อง เช่น การใช้ไอน้ำหรือการสเปรย์ เป็นต้น ถ้าความหนืดของของผสมมากเกินไปผลิตภัณฑ์ที่ได้จะไม่มีประสิทธิภาพ ปัญหานี้เป็นผลมาจากการยึดเกาะกันของของผสมเปียกที่เครื่องอัด ปัญหานี้สามารถแก้ไขโดย

การเติมดินเหนียว (clay) หรือ พอลิเมอร์ผง (powder polymer) ซึ่งช่วยให้เกิดการกระจายตัวของของผสมเปียก

- High-shear mixing

ในขั้นตอนการผสมแบบ High-shear มีวัตถุประสงค์เพื่อให้แน่ใจว่าวัฏภาคของของผสมไม่เกิดการรวมตัวกัน ซึ่งจะทำให้การอัดขึ้นรูปมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้นและหลีกเลี่ยงการเกิดปัญหายุ่งยากในระหว่างการอัดขึ้นรูปเนื่องจากการกลับมารวมตัวกันขณะที่ไหล จึงมีความจำเป็นที่จะหยุดการรวมตัวของอนุภาค

- Degassing

การเอาแก๊สออกมีความจำเป็นเพื่อป้องกันการเกิดแก๊สที่ช่องว่าง (voids) ในโครงสร้าง หลังจากกระบวนการ การกำจัดแก๊สออกสามารถแก้ไขโดยการเพิ่มพื้นที่ผิวของของผสมเปียก

- Extrusion

การอัดขึ้นรูปโดยการกดอัดของผสมเปียกผ่านหัวไดซึ่งจะมีขนาดและรูปร่างตามต้องการ

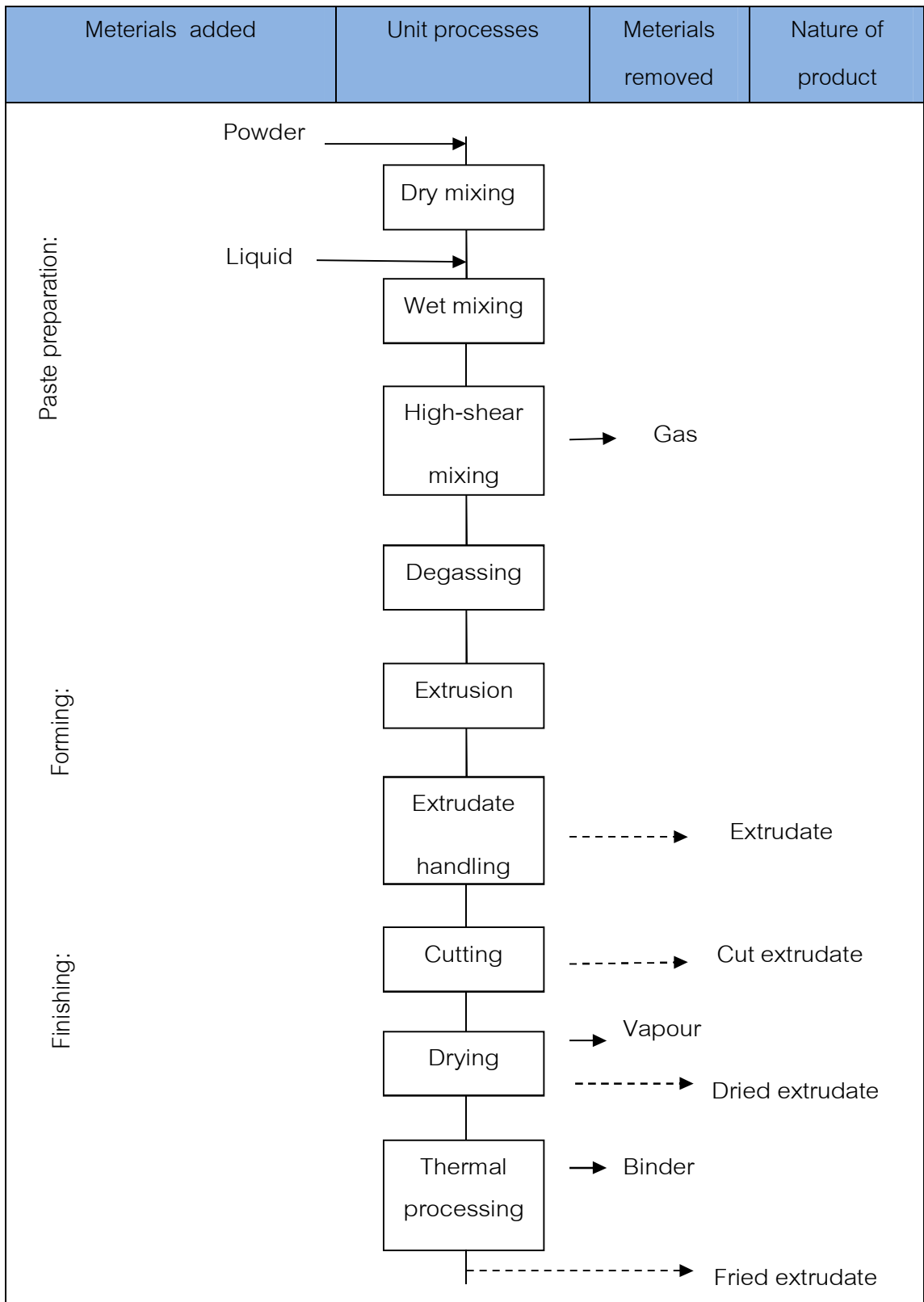
- Extrudate handling and cutting

การเก็บและการตัดชิ้นงานที่แข็ง จำเป็นต้องให้มีขนาดพอเหมาะเท่าๆกัน

- Thermal processing

การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการ เช่น ตัวประสาน (binder) รวมทั้งไฮดรอกไซด์และไฮดรอกไซด์ที่ไม่เสถียรและระเหยได้ง่าย คุณสมบัติที่ใช้ในการเผานี้ควรสูงพอสมควรเพื่อทำให้เกิดสภาพการรวมตัวของผลึก แต่ต้องไม่ให้สูงมากเกินไปเนื่องจากจะทำให้เกิดการ sintering ซึ่งทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

ตารางที่ 2.2 ขั้นตอนการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา [23]



รูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพ่นธุมีหลายแบบ โดยมีความเหมาะสมกับการนำไปใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ต่างชนิด ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 รูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา [23]

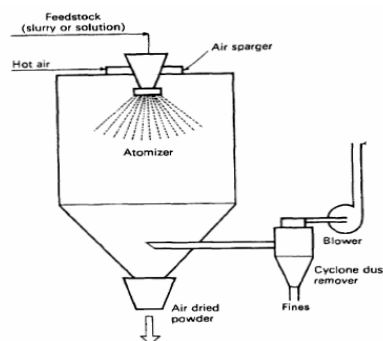
รูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาด	เครื่องปฏิกรณ์
Microspheres	$d = 20-100 \mu\text{m}$	Fluid bed reactor, slurry reactor
Spheres	$d = 1-10 \text{ mm}$	Fluid bed reactor, moving bed reactor
Granules	$d = 1-20 \text{ mm}$	Fluid bed reactor
Beads	$d = 1-5 \text{ mm}$	Fluid bed reactor
Pellets	$d = 3-15 \text{ mm}$	Fluid bed reactor
Extrudates	$h = 3-15 \text{ mm}$	Fluid bed reactor
	$d = 1-50 \text{ mm}$ $l = 3-30 \text{ mm}$	

ตัวอย่างการขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ

แบบกลม (microspheres)

การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเม็ดบ่อยครั้งที่เตรียมโดยการทุบและการบดเพื่อให้เป็นเม็ด แต่โดยหลักการแล้วการทุบและการบดตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกออกเป็นเม็ดเท่ากันได้หมด ดังนั้นจึงมีเครื่อง Spray-drying จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กประมาณ 20-100 ไมโครเมตร

เครื่อง Spray-drying การทำงานจะสเปรย์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นหยดขนาดเล็กมาก (ไมครอน) หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้แห้งโดยแก๊สร้อน วิธีนี้เหมาะสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง (7-700 μm) เนื่องจากการให้ความร้อนสูงซึ่งทำให้เกิดการระเหยไอน้ำออกอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ความแข็งแรงเชิงกลลดลงเมื่อใช้เม็ดขนาดใหญ่

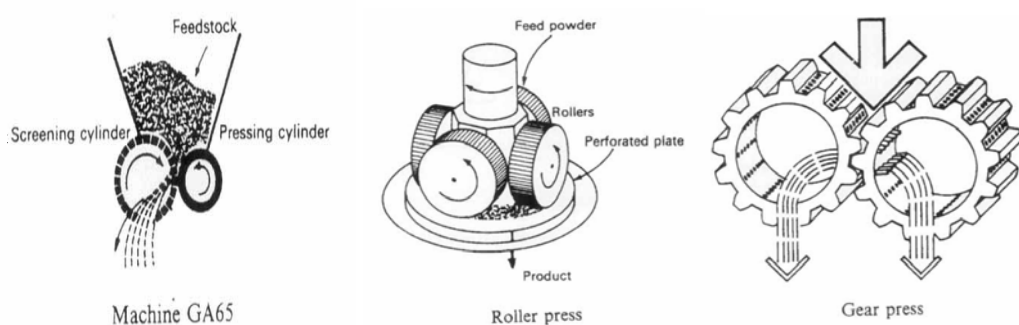


รูปที่ 2.12 เครื่อง Spray-drying [17]

เครื่อง Spray-drying การทำงานจะสเปรย์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นหยดขนาดเล็กมาก (ไมครอน) หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้แห้งโดยแก๊สร้อน วิธีนี้เหมาะสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง (7-700 μm) เนื่องจากการให้ความร้อนสูงซึ่งทำให้เกิดการระเหยไอน้ำออกอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ความแข็งแรงเชิงกลลดลงเมื่อใช้เม็ดขนาดใหญ่

แบบเม็ด (pelletizing)

การขึ้นรูปแบบเม็ด เครื่องมือจะประกอบไปด้วยเครื่องกดอัด หัวโด และแม่พิมพ์ที่กดอัด (รูปที่ 2.14) ที่รู้ปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผงที่แน่นอน และมีเครื่องตัดแบบเคลื่อนที่ของผสมที่เตรียมได้ก่อนนำไปขึ้นรูปต้องแน่ใจว่าเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากกดอัดต้องควบคุมสมบัติการยึดติดของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาคุณภาพไม่ได้ตามต้องการอาจจะต้องเติมสารหล่อลื่น เช่น ของเหลว (น้ำ น้ำมันแร่ เป็นไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการกลั่นปิโตรเลียมใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่น) และของแข็ง (แกรไฟท์ กรดสเตียริก) บางทีอาจต้องเติมตัว binders เพื่อเพิ่มแรงยึดติด เช่น แป้ง เป็นต้น



รูปที่ 2.13 ลักษณะแม่พิมพ์ที่กดอัด [17]

2.9 การใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์

ในปัจจุบันมีการนำแคลเซียมออกไซด์ (CaO) มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นจำนวนมาก เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์มีราคาถูก มีความเป็นเบสสูง และละลายในเมทานอลได้น้อย สามารถพบได้ในแหล่งธรรมชาติ เช่น โดโลไมต์ ยิมซัม และในสิ่งมีชีวิต เช่น กระดองปลาหมึก เปลือกหอย เป็นต้น แคลเซียมออกไซด์ เกิดจากสลายด้วยทางความร้อนจากแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ที่อุณหภูมิมากกว่า 850 องศาเซลเซียส จึงได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา

จึงมีบทความวิชาการเกี่ยวกับการใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตีพิมพ์เป็นจำนวนมาก ซึ่งจะขอยกตัวอย่างพอสังเขปดังต่อไปนี้

Barnerjee และคณะ [24] ศึกษาการทำไฮโดรไพโรไลซิสของผสมของถ่านหิน (coal) และยางมะตอย (bitumen) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ โดยใช้ CaO , Fe_2O_3 และ $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 3.4 เมกะปาสคาล ที่อุณหภูมิ 500-540 องศาเซลเซียส ผลได้น้ำมันที่กลั่นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 523 องศาเซลเซียสเท่ากับ 55 เมื่อใช้ CaO , Fe_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อใช้ $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าให้ร้อยละผลได้น้ำมันที่กลั่นได้เท่ากับ 68

Jain และคณะ [25] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดใหม่ โดยการโหลด CaO บนซีเถ้า (fly ash) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาทดสอบปฏิกิริยา Knoevenagel condensation ของเบนซาลดีไฮด์และเอทิลไซยาโนอะซิเตต พบว่าการแปลงผันเป็น (E)- α -cyanocinnamate 87% และตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำมาใช้ได้สามครั้ง โดยการล้างด้วยอะซิโตนแล้วนำไปอบที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาเผาที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Bournay และคณะ [26] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์โดยใช้เทคโนโลยีการเร่งแบบวิวิธพันธุ์ ในกระบวนการผลิตประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) 2 เครื่อง ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของซิงค์และอะลูมิเนียม ซึ่งมีโครงสร้างแบบสปินเนล (spinel) ใช้อุณหภูมิและอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันสูงกว่ากระบวนการเร่งแบบเอกพันธุ์ทั่วไป ระหว่างเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองมีการระเหยเมทานอลที่มากเกินไปและแยกกลีเซอรอลออก เพื่อเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของน้ำมัน โดยพบว่าร้อยละผลได้น้ำมันสูงถึง 100 และมีร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 99 กระบวนการนี้ไม่มีขั้นตอนการล้าง จึงไม่มีน้ำเสียเกิดขึ้น

Cho และคณะ [27] ศึกษาผลของ Ca precursor ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมแอสซีเตต แคลเซียมไนเตรต แคลเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมออกซาลेट ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ด้วยการนำเอา precursor เหล่านี้ไปเผาที่อุณหภูมิในช่วง 500 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน พบว่า CaO ที่ได้จากการเผาแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ 600 – 800 องศาเซลเซียส จะมีปริมาณตำแหน่งเบสมากที่สุดและ

สามารถเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรบิวไทรีนได้สูงสุด นอกจากนี้พบการหลุดออกของแคลเซียมระหว่างการเร่งปฏิกิริยาด้วย

Kouzu และคณะ [28] ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) เปรียบเทียบกับสารประกอบแคลเซียมชนิดอื่น ได้แก่ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)_2) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง และศึกษาผลกระทบของสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO เมื่อสัมผัสกับอากาศ โดยพบว่า CaO ให้ผลได้ของร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 93 ในเวลาเพียง 1 ชั่วโมง ขณะที่การใช้ Ca(OH)_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องใช้เวลานานถึง 3.5 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ เมื่อ CaO สัมผัสกับความชื้นและคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ จะเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันและคาร์บอเนชัน ตามลำดับ ส่งผลให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับความแรงเบสและปริมาณเบสของสารประกอบแคลเซียม โดย CaO มีความ ปริมาณเบสและความแรงเบสสูงสุด

Kouzu และคณะ [29] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทิลน้ำมันเมล็ดสบู่ดำ โดยใช้หินปูนจากธรรมชาติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส กระบวนการผลิตทำโดยผสมน้ำมันกับเมทานอลที่อัตราส่วนโดยปริมาตร 0.50 ในถังกวนแล้วทำการป้อนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอัตรา 50 มิลลิลิตรต่อนาที่เป็นระบบหมุนเวียน ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ พบว่าได้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ 60 เมื่อทำปฏิกิริยาไป 2 ชั่วโมง ซึ่งการทดลองนี้พบว่าการอุดตันของท่อปฏิกรณ์ เนื่องจากกลีเซอรอลทำปฏิกิริยากับแคลเซียมเกิดเป็นแคลเซียมไดกลีเซอรอไซด์ (calcium diglyceroxide) และเกิดการรวมเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งแก้ปัญหาได้โดยการใช้คาร์บอนกัมมันต์เข้าไปช่วยในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการเพิ่มอัตราส่วนโดยปริมาตรของน้ำมันกับเมทานอลเป็น 0.78 พบว่าได้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เป็น 96.5 ที่เวลา 2 ชั่วโมง

Granados และคณะ [30] ศึกษาการหลุดของตำแหน่งที่ว่องไวจากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ใช้ในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยวิเคราะห์ปริมาณของแคลเซียมไอออนที่ละลายออกมาด้วยการวัดค่าการนำไฟฟ้า ในการทดลองทำการวัดค่าการนำไฟฟ้าของแคลเซียมออกไซด์ที่ผสมในของผสมของกลีเซอรอล-เมทานอล และไบโอดีเซล-กลีเซอรอล-เมทานอล สภาพการละลายของแคลเซียมออกไซด์ในเมทานอลมีค่า 0.6 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร การละลายของแคลเซียมจะเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อมีการผสมกลีเซอรอลในเมทานอล เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์เปลี่ยนสภาพเป็นแคลเซียมไดกลีเซอรอไซด์ ซึ่งมีสภาพการละลายสูงกว่าแคลเซียมออกไซด์มาก ตัวเร่งปฏิกิริยา

แคลเซียมออกไซด์สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้งถ้าปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ที่ใช้มากกว่าร้อยละ 1 เทียบกับน้ำหนักของน้ำมัน

Ngamcharussrivichai และคณะ [31] ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียมและซิงค์ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) พบว่าการเกิดเป็นโลหะผสมช่วยลดอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 94 และสามารถลดอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาลง นอกจากนั้นพบว่า การฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการล้างด้วยสารละลายผสมของเมทานอลและแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 โมลาร์ เป็นวิธีที่ดีที่สุดช่วยกำจัดสารอินทรีย์ที่เคลือบบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้มาก ทำให้การเร่งปฏิกิริยาดีขึ้นเดิม

Rubio-Caballero และคณะ [32] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแคลเซียมออกไซด์ เกิดเป็นแคลเซียมซิงค์เคต ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรในอากาศซึ่งเตรียมจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และผ่านการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส ให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงกว่า 90 ใช้เวลา 2 ชั่วโมง

Zieba และคณะ [33] ศึกษาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันละหุ่งและไตรอะซิติก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ไฮดรอกซีไนเตรต ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) นำมาเผาที่อุณหภูมิ 105-300 องศาเซลเซียส จากผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติด้วย FT-IR และ XRD พบว่า $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จะสลายตัวกลายเป็น ZnO ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ในระหว่างการสลายตัวจะเกิดเป็นสารตัวกลาง คือ $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$ ที่อุณหภูมิ 80-120 องศาเซลเซียส และ $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ ที่อุณหภูมิ 120-140 องศาเซลเซียส และเมื่อนำไปทดสอบในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่า $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด แต่เมื่อนำกลับมาใช้ใหม่พบว่าเกิดการเสื่อมสภาพ จึงฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยเมทานอลและเตตระไฮโดรฟูแลน

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 รูปแบบการศึกษา

งานวิจัยนี้ศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากเปลือกหอยสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (batch) และศึกษาการอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเป็นแนวทางในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (fixed bed reactor) สำหรับการผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เปลือกหอย ได้รับการอนุเคราะห์จากบริษัท ไทยโดโลไมต์ จำกัด จังหวัดสุราษฎร์ธานี
2. อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3 , 95%): Ajax Finechem
3. ซิงค์ไนเตรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.8%) : Ajax Finechem
4. กรดไนตริก (HNO_3 , 50-70%) :JT. Baker

3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

1. น้ำมันปาล์มที่ผ่านการกลั่น (refined bleached deodorized palm oil) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ชุมพรอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด (มหาชน)
2. เมทานอล (CH_3OH , 99.5%, commercial grade)
3. โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4 , 99%) : Riedel-deHaën

3.2.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์

1. Methyl heptadecanoate ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_2$, 99.5%) : Fluka
2. นอร์มอลเฮปเทน ($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, 99.8%) : Fisher Scientific

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย

1. บีกเกอร์ขนาด 100 และ 250 มิลลิลิตร
2. ชามกระเบื้อง (crucible)
3. แท่งแก้วกวนสาร
4. ตู้อบไฟฟ้า (oven)
5. เครื่องวัดพีเอช (pH meter)
6. เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace)
7. โถปลอดความชื้น (desiccator)
8. เครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3.1 ประกอบด้วย 4 ชิ้นส่วน คือ 1) แท่งอัด 2) กระจบอกอัด 3) หน้าได 4) แหวนล็อกหน้าไดกับกระจบอกอัด



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์อัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) เครื่องอัดขึ้นรูป (ข) ชิ้นส่วนของเครื่องอัดขึ้นรูป

3.3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทำทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันประกอบด้วย

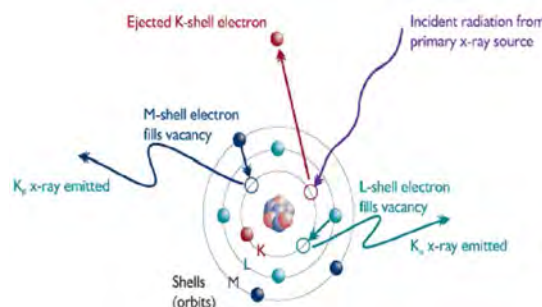
1. ขวดกั่นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร
2. คอนเดนเซอร์ (condenser)
3. เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)

4. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath)
5. เครื่องกวน (stirrer) และแท่งแม่เหล็กกวน (magnetic bar)
6. เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator)
7. เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge)

3.3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray fluorescence spectrometer : XRF)

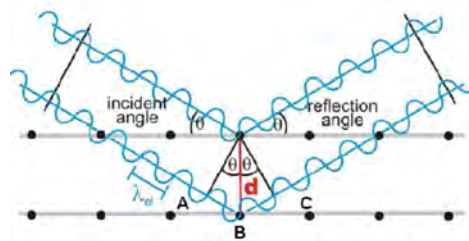
เครื่อง XRF ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น PE 2400 ของ Siemens ซึ่งเครื่อง XRF เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence) ที่ปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่างที่เกิดขึ้น (รูปที่ 3.2) เนื่องจากรังสีเอ็กซ์ปฐมภูมิ (primary X-ray photon) จากหลอดรังสีเอ็กซ์พุ่งเข้าชนสารตัวอย่าง เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมภายในสารตัวอย่างหลุดออกจากอะตอมในรูปของโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในวงอิเล็กตรอนนั้น อิเล็กตรอนวงนอกจึงเข้ามาแทนที่ช่องว่างดังกล่าวพร้อมทั้งปล่อยโฟตอน (photon) ออกมาซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “ฟลูออเรสเซนซ์” (fluorescence) เนื่องจากโฟตอนที่ถูกปล่อยออกมาจากธาตุต่างชนิดในชิ้นงาน จะมีความยาวคลื่นและพลังงานต่างกัน และปริมาณของ photon ที่เปล่งออกมาขึ้นอยู่กับปริมาณของธาตุนั้นในสารนั้นๆ ข้อมูลนี้จึงสามารถนำมาวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุ และธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่างได้



รูปที่ 3.2 เทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF)

2. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)

เครื่อง XRD ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น D8 Discover ของ Bruker โดยเครื่อง XRD เป็นเครื่องมือที่อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบลงบนระนาบผลึกของสารตัวอย่าง การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นเมื่อเส้นทางการเดินของรังสีทั้งสองต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น เมื่อรังสีตกกระทบทำมุม θ กับระนาบของผลึกซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ d ก็จะได้รังสีสะท้อนทำมุมขนาดเท่ากับมุมตกกระทบ (θ) ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 เทคนิค X-ray diffraction (XRD)

เงื่อนไขของการเลี้ยวเบนของรังสี คือ

$$AB + BC = n\lambda$$

แต่ $AB = BC = d \sin \theta$

ดังนั้น $d \sin \theta = n\lambda$ (3.1)

สมการที่ 3.1 เรียกว่า “Bragg's Equation” เป็นเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสี

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ, อังสตรอม (interplanar spacing, Å)

λ คือ ความยาวคลื่น, อังสตรอม (wavelength, Å)

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบ (angle between the lattice plane and X-Ray, degree)

n คือ จำนวนเต็ม

เนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีส่วนผสม หรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้

3. เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermal analyzer)

เครื่อง Thermal analyzer ที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น Pyris Diamond ของ Perkin Elmer แสดงดังรูป ที่ 3.4 โดยใช้เทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาลิซิส (Thermogravimetric/differential thermal analysis : TG/DTA) ซึ่งวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนและวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิ เครื่องประกอบด้วย เตาเผา (furnace) ที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ (temperature programmer) และมีระบบการชั่งน้ำหนักเข้ามาประกอบ ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสามารถนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างที่ทดสอบ เช่น อุณหภูมิการสลายตัว



รูปที่ 3.4 เครื่อง Thermal analyzer รุ่น Pyris Diamond ของ Perkin Elmer

4. เครื่องวิเคราะห์การดูดซับเชิงเคมี (chemisorptions analyzer)

เครื่องวิเคราะห์การดูดซับเชิงเคมีในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น AutoChem II 2920 ของ Micromeritics ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด Thermal conductivity detector (TCD) แสดงดังรูปที่ 3.5 โดยใช้ฟังก์ชันการคายคาร์บอนไดออกไซด์แบบโปรแกรมอุณหภูมิ (temperature-programmed desorption of CO₂) โดยจะใช้ CO₂ เป็นกรดจะไปดูดซับที่ตำแหน่งเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสถานะที่ใช้มีดังนี้ กำจัดพวงน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ออกก่อน โดย pretreat ภายใต้แก๊สอาร์กอน (50 mL/min) ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 100 องศาเซลเซียส และทำการ flow แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (10 mL/min) และให้ความร้อนถึง 800 องศาเซลเซียส แล้วทำการวัดการคายคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

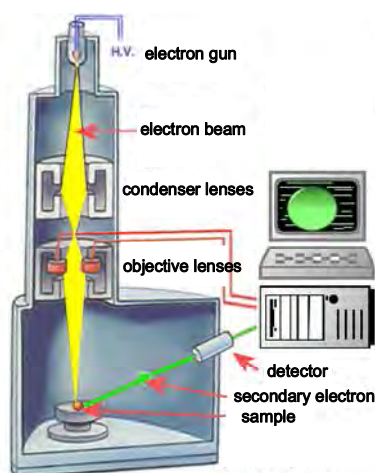
การดูดซับเชิงเคมีเป็นช่วงของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂-pulse chemisorption) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้หาปริมาณตำแหน่งเบสรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ 120 องศาเซลเซียส สถานะที่ใช้มีดังนี้ กำจัดพวงน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ออกก่อน โดย pretreat ภายใต้แก๊ส

อาร์กอน (50 mL/min) ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 120 องศาเซลเซียส และทำการ flow แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (10 mL/min) เป็นช่วงจนกระทั่งตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จนอิ่มตัว



รูปที่ 3.5 เครื่อง Chemisorption analyzer รุ่น AutoChem II 2920 ของ Micromeritics

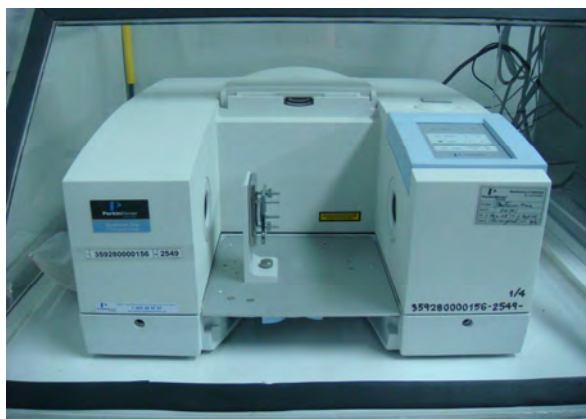
5. เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning electron microscope: SEM) เครื่อง SEM ที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็นรุ่น JSM-5800 LV ของ JEOL เครื่อง SEM เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์สัณฐาน (morphology) และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา หลักการทำงานของ SEM แสดงดังรูปที่ 3.6 เริ่มจากการปล่อยลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) โดยใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) โฟกัสอิเล็กตรอนนั้นให้ตกกระทบผิวหน้าของสารตัวอย่าง ทำให้อิเล็กตรอนของสารตัวอย่างหรืออิเล็กตรอนทุติยภูมิหลุดออกมา แล้วสะท้อนไปยังเครื่องรวบรวมอิเล็กตรอน เครื่องจับสัญญาณจะจับสัญญาณเอาไว้แล้วขยายให้มากขึ้น เพื่อส่งผลและแปรผลเป็นภาพออกมา



รูปที่ 3.6 เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)

6. เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer: FTIR)

เครื่อง FTIR ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น Spectrum One ของ Perkin Elmer ดังแสดงในรูปที่ 3.7 เป็นเครื่องที่ใช้หลักการสั่นของอะตอมหรือหมู่ของอะตอมภายในโมเลกุลมีระดับพลังงานในช่วงรังสีอินฟราเรด ซึ่งเทคนิคนี้สามารถบอกหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างได้



รูปที่ 3.7 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer รุ่น Spectrum One ของ Perkin Elmer

3.3.4 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์หาเมทิลเอสเทอร์

การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) รุ่น GC-14 B SPL ของ Shimadzu ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด FID แสดงดังรูปที่ 3.8 โดยใช้คอลัมน์แบบ capillary รุ่น DB-Wax ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์สรุปไว้ในตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.8 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น GC-14 B SPL ของ Shimadzu

ตารางที่ 3.1 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

Condition	Value
Carrier gas (He) flow rate	1.5 mL/min
Make up gas (He) pressure	25 kPa
Air pressure (for FID)	300 kPa
Detector temperature (FID)	250 °C
Split ratio	1:20
Injection part temperature	250 °C
Injection volume	1 µL
Column initial temperature	180 °C
Ramp rate	10 °C/min
Column final temperature	200 °C

การวิเคราะห์หาเมทิลเอสเทอร์เชิงปริมาณใช้วิธี external standard method โดยใช้ methyl heptadecanoate ($C_{18}H_{36}O_2$ 99.5%, Fluka) เป็นสารมาตรฐานและใช้นอร์มอลเฮปเทน ($n-C_7H_{16}$ 99.8%, Fisher Scientific) เป็นตัวทำละลาย ตามวิธีวิเคราะห์มาตรฐาน EN 14103

3.3.5 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณอนุพันธ์กลีเซอไรด์

การวิเคราะห์หาปริมาณอนุพันธ์กลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น 7890A ของ Agilent Technologies ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด FID ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 3.2

การวิเคราะห์หาอนุพันธ์กลีเซอไรด์ในชั้นเมทิลเอสเทอร์ใช้วิธี internal standard method โดยใช้ methyl heptadecanoate เป็นสารมาตรฐานในการหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ตามวิธีวิเคราะห์มาตรฐาน EN 14105 และใช้ tricapin เป็นสารมาตรฐานในการหาปริมาณอนุพันธ์กลีเซอไรด์และใช้ n-heptane เป็นตัวทำละลาย

ตารางที่ 3.2 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์หาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์

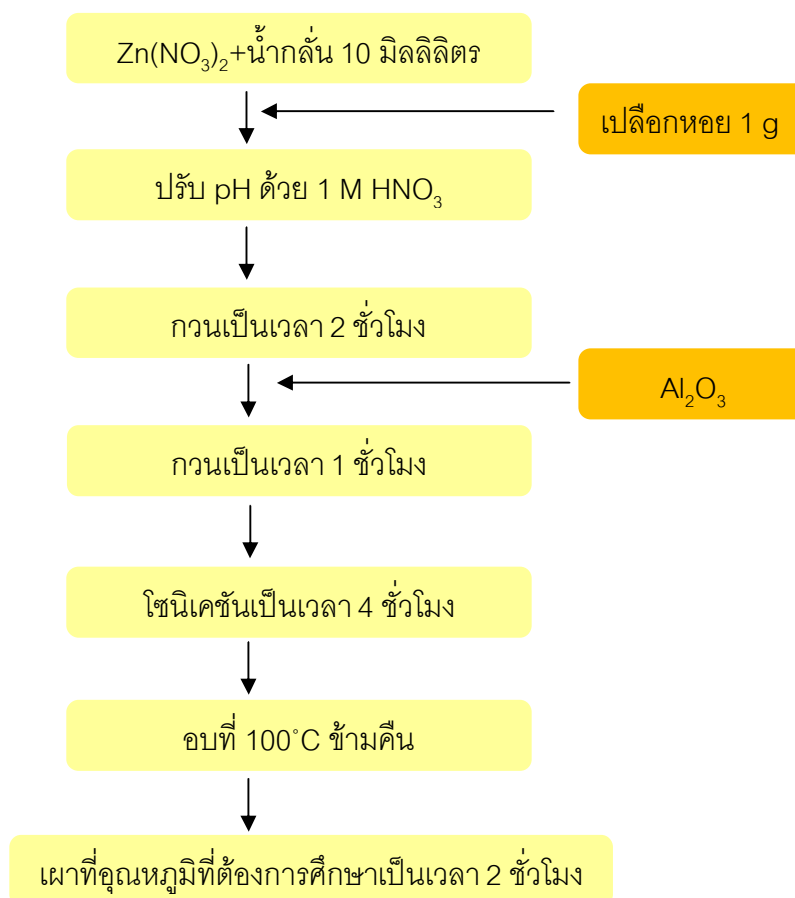
Condition	Value
Carrier gas (He) flow rate	1.5 mL/min
Make up gas (He) pressure	28 kPa
Hydrogen pressure (for FID)	30 kPa
Air pressure (for FID)	300 kPa
Detector temperature (FID)	380 °C
Split ratio	Off
Injection port temperature	380 °C
Inject volume	0.1 μ L
Column initial temperature	50 °C
Column temperature	370 °C

3.4 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

3.4.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการละลาย-การตกตะกอน (dissolution-precipitation method)

- ผสมซิงค์ในเตรตตามอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่ต้องการลงในน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร แล้วใช้แท่งแก้วคนจนกว่าจะละลายจนหมด
- ปรับความเป็นกรดเบสของสารละลายซิงค์ในเตรตให้เท่ากับ 1 หรือ 2 ด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 1 โมลาร์
- เติมเปลือกหอยที่ไม่ได้ผ่านการเผาหรือเผาที่อุณหภูมิ 400-800 องศาเซลเซียส ลงในสารละลายซิงค์ในเตรตที่ผ่านการปรับความเป็นกรดเบสด้วยกรดไนตริกแล้ว จากนั้นกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- เติมอะลูมินาลงในของผสมในข้อที่ 3 จากนั้นกวนต่อที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- ทำไซนิเคชันของผสมในข้อที่ 4 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ของผสมที่ได้จะมีสถานะเป็นของแข็งสีขาวแล้วนำไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสข้ามคืน

6. บดของแข็งสีขาวที่แห้งแล้วให้เป็นผงละเอียดด้วยโม่รูด
7. นำของแข็งสีขาวในข้อที่ 6 ไปเผาที่อุณหภูมิในช่วง 300-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ muffle furnace การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการละลาย-การตกตะกอนสรุปได้ดังแผนผังในรูปที่ 3.9 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะใช้ชื่อ $Zn(NO_3)_2/shellIX+Al_2O_3$ โดยที่ X คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเปลือกหอยก่อนเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.9 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(NO_3)_2/shellIX+Al_2O_3$ ด้วยวิธีการละลาย – การตกตะกอน (dissolution-precipitation method)

3.4.2 การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst formulation)

การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาโดยจะขึ้นรูปเป็น extrudate ขนาด 2x5 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่อง extruder มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ผสมซิงค์ในเตรตตามอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่ต้องการลงในน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร แล้วใช้แท่งแก้วคนจนกว่าสารจะละลายจนหมด
2. ปรับความเป็นกรดเบสของสารละลายซิงค์ในเตรตให้เท่ากับ 1 ด้วยกรดไนตริก เข้มข้น 1 โมลาร์
3. เติมเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงลงในสารละลายซิงค์ในเตรตที่ผ่านการปรับความเป็นกรดเบสด้วยกรดไนตริกแล้ว แล้วกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. เติมอะลูมินาหรือเบนโทไนด์ลงในของผสมในข้อที่ 3 แล้วกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. ทำโซนิเคชันของผสมข้อ 4 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อช่วยในการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาและช่วยระเหยน้ำ
6. เทของผสมลงในกระบอกลอดของเครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไว้ หมุนแท่งอัดลงในกระบอกลอดใช้กระดาษห่อด้วยพลาสติกกั้นอาหารรองของแข็งสีขาวที่ถูกอัดผ่านหน้าไดลงมา
7. อบของแข็งสีขาวที่ผ่านการอัดขึ้นรูปในข้อ 6 ในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน
8. หักของแข็งสีขาวที่แห้งแล้วในข้อ 4 ให้มีขนาดประมาณ 2x5 มิลลิเมตร
9. ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในการทดสอบความแข็งแรงเชิงกลของตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้เร่งปฏิกิริยา นำของแข็งสีขาวไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.4.3 ขั้นตอนการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะแบคซ์

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้วผสมกับเมทานอลภายในขวดก้นกลม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันที่ใช้คงที่ไว้ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของน้ำมัน และ 30 ต่อ 1 ตามลำดับ

ติดตั้งเครื่องควบแน่นไว้พร้อมกับกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

2. จากนั้นค่อยๆเติมน้ำมันปาล์มตามปริมาณที่คำนวณได้ลงในขวดก้นกลม และทำการกวนต่อเนื่อง เริ่มจับเวลาในการทำปฏิกิริยา
3. หลังจากสิ้นสุดในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง เทของผสมที่ได้ใส่หลอดปั่นเหวี่ยง แล้วทำการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที เพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ของเหลว (เมทิลเอสเทอร์ เมทานอล และ กลีเซอรอล)
4. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไประเหยเมทานอลออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
5. เทผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เหลือใส่หลอดปั่นเหวี่ยง เพื่อแยกชั้นเมทิลเอสเทอร์และ กลีเซอรอล จากนั้นใช้หลอดหยดดูดเมทิลเอสเทอร์ซึ่งอยู่ชั้นบนออกจากกลีเซอรอลซึ่งอยู่ชั้นล่าง
6. นำส่วนของเมทิลเอสเทอร์ล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วกำจัดน้ำที่มีอยู่ในเมทิลเอสเทอร์ด้วย anhydrous Na_2SO_4 แล้วกรอง Na_2SO_4 ออกโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1
7. เก็บเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ แล้วนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

3.4.4 การวิเคราะห์ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์

การทำกรดไขมันและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่าย ใช้วิธีการที่ดัดแปลงจากมาตรฐาน EN 14105

1. ชั่งน้ำหนักของผสมผลิตภัณฑ์ 0.1 กรัมลงในขวดปริมาตร (vial)
2. เติม N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide เข้มข้นร้อยละ 99 ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ของกรดไขมันและกลีเซอไรด์ เขย่าอย่างแรง
3. ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 25 นาที
4. เติม tricapin เข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เป็นสารมาตรฐานเทียบกับโมโน-, ได- และไตรกลีเซอไรด์

5. เติม methyl heptadecanoate เข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เป็น internal standard เทียบกับกรดไขมันแล้วปรับปริมาตรด้วย n-heptane

3.4.5 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (reusability and regeneration)

การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา โดยภายหลังการเสร็จสิ้นการทำปฏิกิริยาแต่ละครั้งจะทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกโดยการปั่นเหวี่ยง และล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเมทานอลปริมาตร 14.5 มิลลิลิตร แล้วนำไปกวนเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเปลี่ยนเมทานอลใหม่ แล้วนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยาในครั้งถัดไป

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 การนำเปลือกหอยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของเปลือกหอย

เปลือกหอยที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้เป็นเปลือกหอยที่ผ่านกระบวนการต้มให้สุก และนำไปเผามาแล้วครั้งหนึ่ง ดังนั้นก่อนนำเปลือกหอยมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมีความจำเป็นที่ต้องนำมาวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของเปลือกหอยก่อน ดังนั้นผู้วิจัยจึงนำเปลือกหอยมาวิเคราะห์ลักษณะสมบัติดังต่อไปนี้ คือ การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของเปลือกหอยด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี (XRF) การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนโดยใช้เทคนิค Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ดังจะกล่าวดังต่อไปนี้

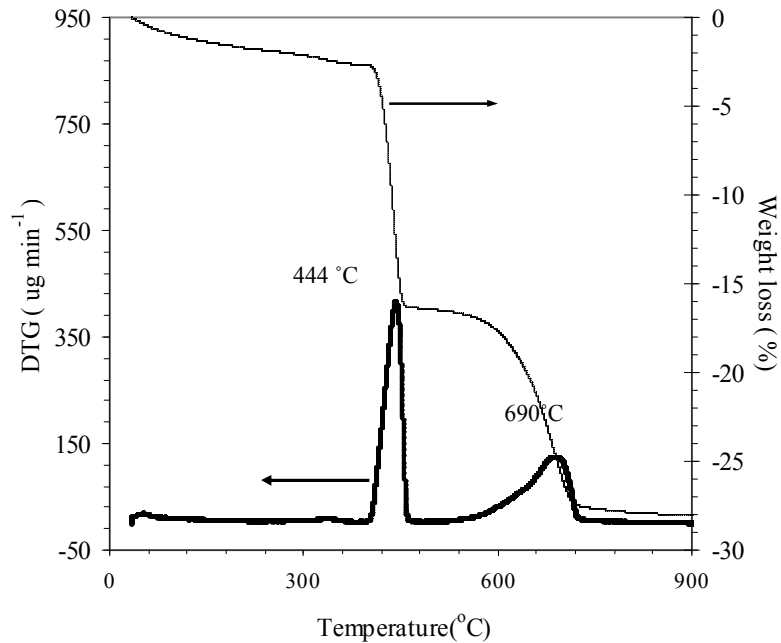
จากตารางที่ 4.1 แสดงถึงองค์ประกอบของออกไซด์ในเปลือกหอยที่นำมาใช้ในการวิจัยพบว่าเปลือกหอยประกอบด้วยแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลักและมีปริมาณของแมกนีเซียม อะลูมิเนียม และซิลิกา เพียงเล็กน้อย ซึ่งคาดว่าแคลเซียมที่พบในเปลือกหอยจะเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) เช่นเดียวกับในโดโลไมต์ (dolomite) หรือ หินปูน (calcite) เป็นต้น [35]

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบในเปลือกหอยที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณองค์ประกอบ (wt.%)				
	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Other ^a
shell	68.6	0.5	0.2	0.8	29.9

^a CO_2 เป็นองค์ประกอบหลัก

จากรูปที่ 4.1 เป็นการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนและการสูญเสียน้ำหนักของเปลือกหอย จะเห็นว่าเปลือกหอยเกิดการสลายตัวสองขั้นตอน ขั้นแรกเป็นการสลายตัวที่อุณหภูมิ 444 องศาเซลเซียส ประมาณร้อยละ 15 ซึ่งเป็นการสูญเสียน้ำจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ดังสมการที่ 4.1 และขั้นที่สองเป็นการสลายตัวที่อุณหภูมิ 690 องศาเซลเซียส ประมาณร้อยละ 12 ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีคาร์บอเนชัน (decarbonation) ของ CaCO_3 ดังสมการที่ 4.2



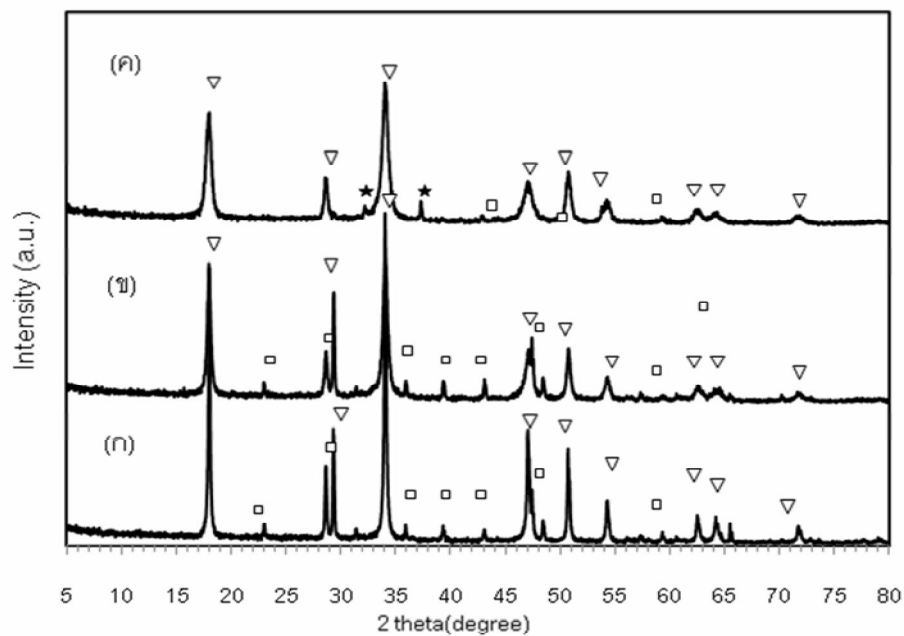
รูปที่ 4.1 โปรไฟล์ TG/DTG ของเปลือกหอย

ดังนั้นจึงสามารถนำมาคำนวณหาปริมาณสารประกอบแคลเซียมที่พบในเปลือกหอย ดังตารางที่ 4.2 จะพบว่าเปลือกหอยที่นำมาใช้มี Ca(OH)_2 ร้อยละ 58.0 และมี CaCO_3 ร้อยละ 35.3 ทั้งนี้เนื่องจากเปลือกหอยที่นำมาใช้ได้ผ่านการเผามาแล้วครั้งหนึ่ง จึงทำให้ CaCO_3 สลายตัวไปแล้วบางส่วนเกิดเป็น CaO แต่จากรายงานการวิจัยของ Kouzu และคณะ [29] พบว่า CaO เมื่อสัมผัสความชื้นหรือคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ จะเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันกลายเป็น Ca(OH)_2

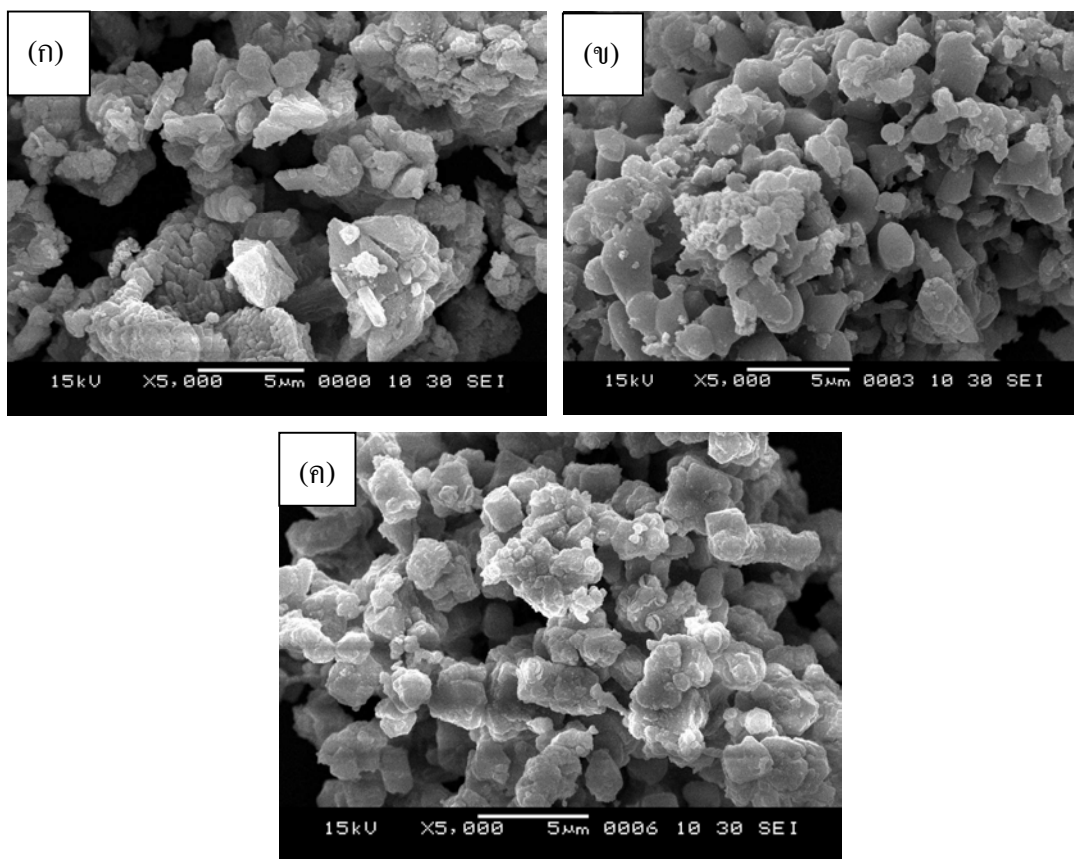
ตารางที่ 4.2 สรุปอุณหภูมิการสลายตัว ปฏิกิริยาการสลายตัวที่เกิดขึ้น และสัดส่วนของชนิดและปริมาณของสารประกอบแคลเซียมในเปลือกหอย

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการสลายตัว (°C)	ปฏิกิริยา	ชนิดของสารประกอบ	
			Ca(OH)_2 (wt.%)	CaCO_3 (wt.%)
shell	444	dehydration ของ Ca(OH)_2	58.0	35.3
	690	decarbonation ของ CaCO_3		

จากรูปแบบ XRD ของเปลือกหอยก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.2 จะพบว่าเปลือกหอยก่อนเผา(ก) มีโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่เป็น $\text{Ca}(\text{OH})_2$ และ CaCO_3 แต่เมื่อเผาเปลือกหอยที่ 600 องศาเซลเซียส (ข) พบว่าพีคของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ลดลง ทั้งนี้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA จะพบว่า $\text{Ca}(\text{OH})_2$ เกิดการดีไฮเดรชันที่ 444 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.1) แต่จะเห็นได้ว่าพีคของ CaCO_3 ไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องจาก CaO จะทำปฏิกิริยากับความชื้นในอากาศได้ว่องไว จึงทำให้ในการเตรียมตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์เกิดเป็น CaCO_3 และเมื่อเผาเปลือกหอยที่ 800 องศาเซลเซียส (ค) พบว่าพีคของ CaCO_3 ลดลง เนื่องจากสลายตัวกลายเป็น CaO



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของเปลือกหอย ก่อนเผา (ก) หลังเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส(ข) หลังเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (ค) (สัญลักษณ์ $\square = \text{CaCO}_3$, $\nabla = \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\star = \text{CaO}$)



รูปที่ 4.3 รูปภาพ SEM ของเปลือกหอยที่ได้มา (ก) ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 (ข) และ 800 องศาเซลเซียส (ค)

การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของเปลือกหอยแสดงดังรูปที่ 4.3 จะเห็นว่าเปลือกหอยก่อนเผา อนุภาคจะมีรูปร่างไม่แน่นอน แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียส อนุภาคจะเรียบและกลมมากขึ้น เป็นอนุภาคของ CaO [34] ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD (รูปที่ 4.2)

4.1.2 การเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลโดยใช้เปลือกหอยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบความสามารถในการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเปลือกหอยเมื่อเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งสรุปได้ดังตารางที่ 4.3 เมื่อใช้เปลือกหอยที่เผาที่อุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 92.2 และ 99.1 ตามลำดับ เนื่องจากรูปแบบ XRD เมื่อเผาที่ 600 องศาเซลเซียส วัฏภาคหลักที่เร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน คือ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

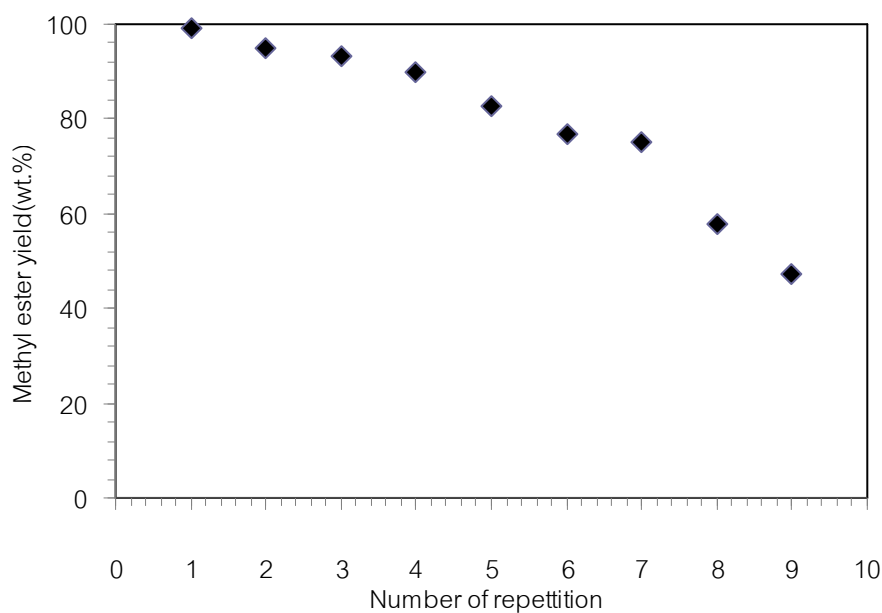
แต่จะพบว่าเปลือกหอยที่เผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า ทั้งนี้ เนื่องจากเปลือกหอยเผาที่ 800 องศาเซลเซียส มีวัฏภาคที่ว่างไว้ คือ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ และ CaO เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิในการเผาเปลือกหอยต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการเผาเปลือกหอย ($^{\circ}\text{C}$)	ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ (wt.%)
shell	ก่อนเผา	22.4
	600	92.2
	800	99.1

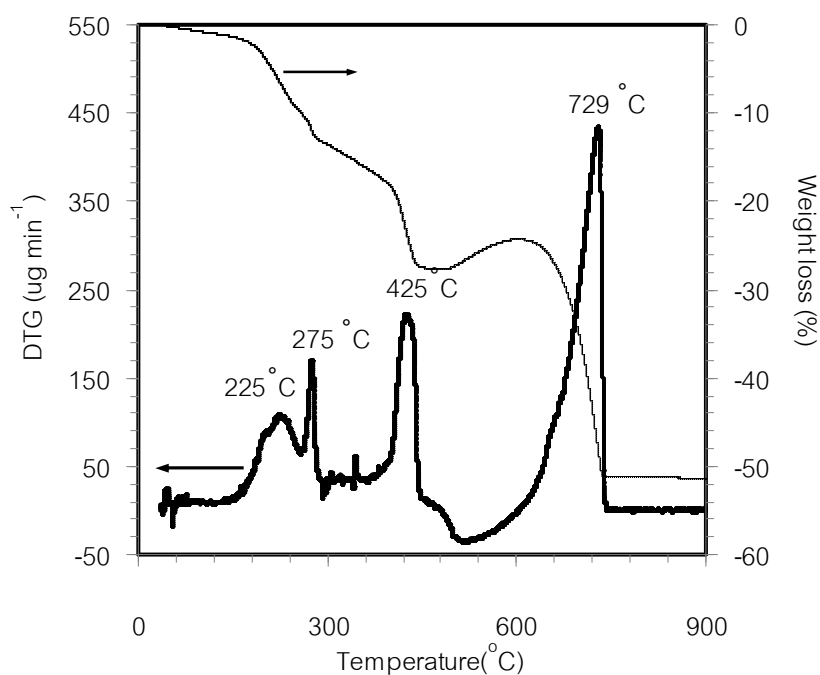
ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน เวลา 3 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

4.1.3 การนำเปลือกหอยกลับมาใช้ใหม่

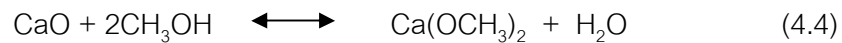
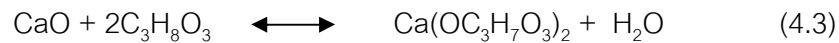


รูปที่ 4.4 การนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยเผาที่ 800 องศาเซลเซียส ในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน เวลา 3 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

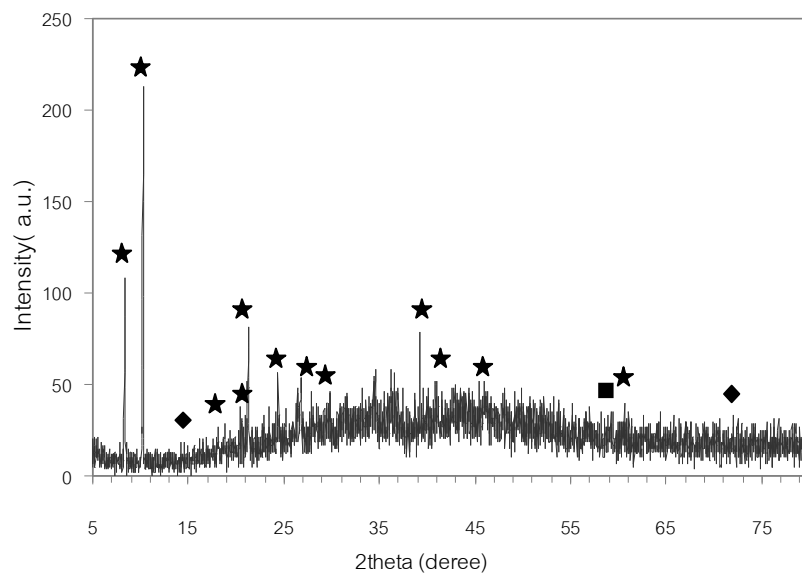
รูปที่ 4.4 แสดงผลการศึกษานำเปลือกหอยกลับมาใช้ใหม่ ภายหลังจากการเสร็จสิ้นการทำปฏิกิริยาในแต่ละครั้งจะทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกโดยการปั่นเหวี่ยง (centrifuge) และล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเมทานอลปริมาตร 14 มิลลิลิตร จากนั้นนำมาใช้ในครั้งถัดไป จากการทดลองพบว่าเมื่อนำเปลือกหอยมาใช้ซ้ำจำนวน 5 ครั้ง ตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มเกิดการเสื่อมสภาพ ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ลดลงน้อยกว่า 80 เมื่อพิจารณาผลของ TGA (รูปที่ 4.5) พบว่าเปลือกหอยที่ใช้แล้วเกิดการสลายตัวที่ 225 และ 275 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของกลีเซอรอลและกลีเซอไรด์ เช่น โมโนกลีเซอไรด์หรือไดกลีเซอไรด์ และการสลายตัวที่ 425 และ 729 องศาเซลเซียส เป็นดีไฮเดรชันและดีคาร์บอเนชันของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ และ CaCO_3 ตามลำดับ จากรูปแบบ XRD (รูปที่ 4.6) พบวัฏภาคหลัก คือ แคลเซียมไดกลีเซอไรด์ ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$) จากงานวิจัย [34] ที่ผ่านมามีพบว่า CaO และ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ จะทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เกิดเป็น $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ ดังสมการที่ (4.3) และนอกจากนี้ยังพบฟีดของแคลเซียมเมทอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$) เนื่องจากการตั้งไฮโดรเจนจากหมู่ไฮดรอกซิลของเมทานอลเกิดเป็น $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ ดังสมการที่ (4.4)



รูปที่ 4.5 โปรไฟล์ TG/DTG ของเปลือกหอยหลังการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30 ; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน เวลา 3 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



แต่อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ มีความเป็นเบสสูง ละลายในเมทานอลได้น้อย [1] ดังนั้นจึงสามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดี แต่ลักษณะของ $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ นั้นมีลักษณะเป็นของแข็งหนืด ดังนั้นจึงยากต่อการล้างออก จึงทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา



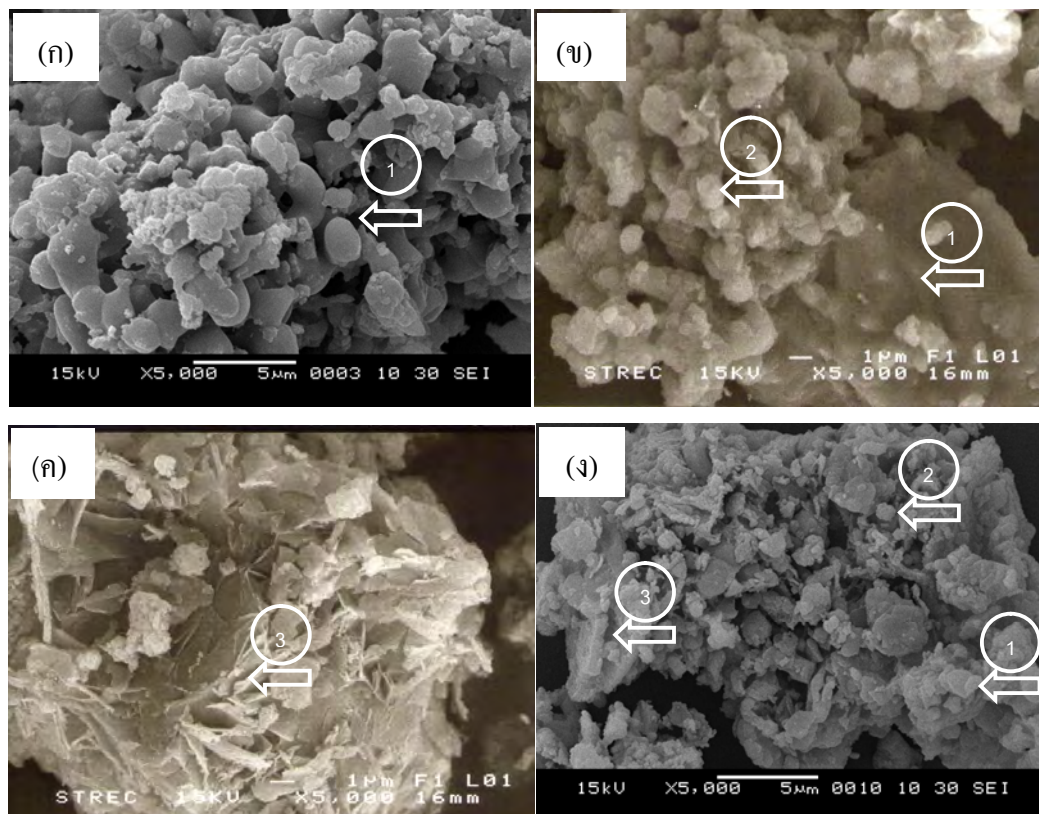
รูปที่ 4.6 รูปแบบ XRD ของเปลือกหอยเผาที่ 800 องศาเซลเซียส หลังทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน เวลา 3 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (สัญลักษณ์: ★ = $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$, ◆ = $\text{CaO}(\text{C}_2\text{H}_6)$, ■ = CaCO_3)

จากงานวิจัยที่ผ่านมา [1,28] ถึงแม้ว่าแคลเซียมออกไซด์จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเบสสูงและละลายในเมทานอลได้น้อย สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีที่อุณหภูมิและความดันต่ำ แต่มีลักษณะเปราะแตกหักได้ง่าย เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้แบบต่อเนื่องจะเกิดการอุดตันของท่อปฏิกรณ์ เนื่องจากกลีเซอรอลทำปฏิกิริยากับแคลเซียมเกิดเป็นแคลเซียมไดกลีเซอรอไซด์ และเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้พัฒนาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการละลาย-การตกตะกอน โดยใช้เปลือกหอยเป็นองค์ประกอบที่ว่องไว โดยมีการเติม Al_2O_3 เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา และ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ เพื่อช่วยในการเร่งปฏิกิริยา

4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการละลาย – การตกตะกอน

4.2.1 ผลของซิงค์และอะลูมิเนียมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากเปลือกหอย

การวิเคราะห์พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (Scanning electron microscopy)

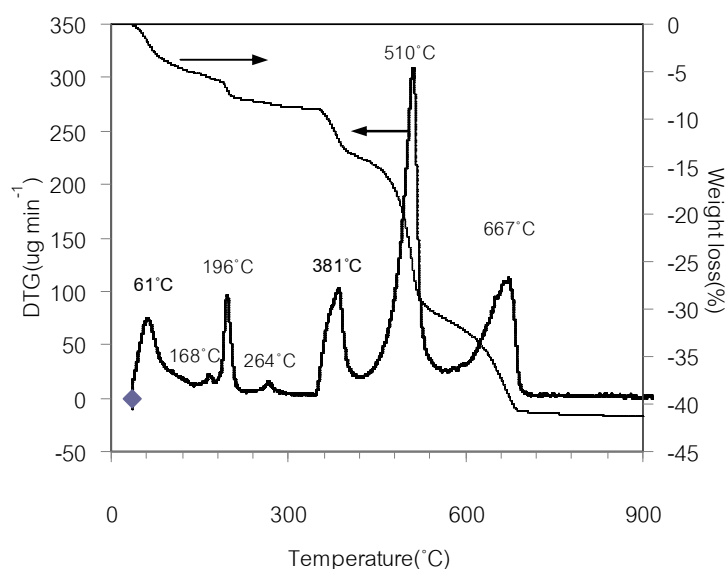


รูปที่ 4.7 รูปภาพ SEM ของเปลือกหอยเผาที่ 600 องศาเซลเซียส (ก) และ $Zn(NO_3)_2$ /shell600 (ข) shell600+ Al_2O_3 (ค) และ $Zn(NO_3)_2$ /shell600+ Al_2O_3 (ง) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

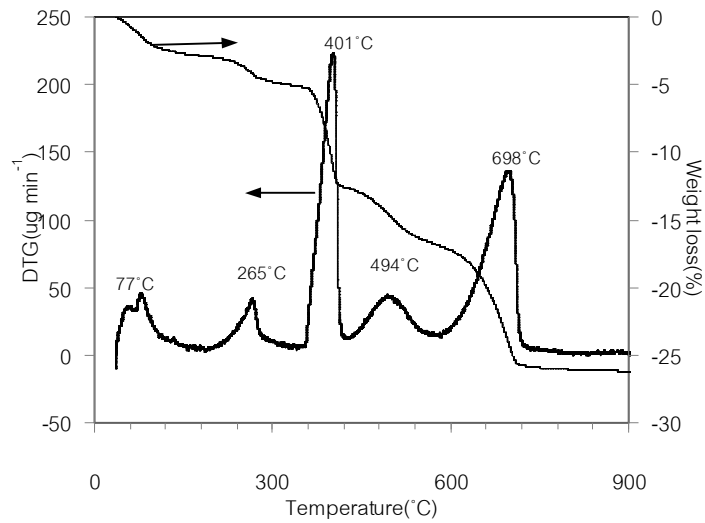
จากการวิเคราะห์พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 4.7) พบว่า (ก) เปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่ 600 องศาเซลเซียส มีรูปร่างไม่แน่นอน เนื่องจากเปลือกหอยที่นำมาใช้ ได้ผ่านกระบวนการทุบและบดก่อนนำมาใช้ แต่เมื่อเผาเปลือกหอยที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะเห็นว่าพื้นผิวของเปลือกหอยมีลักษณะเรียบขึ้นและผลึกกลมมนมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าเมื่อเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้น สารประกอบแคลเซียมในเปลือกหอย จะเกิดดีไฮเดรชันและดีคาร์บอเนชัน กลายเป็น CaO (หมายเลข ①) ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าแคลเซียมออกไซด์มีผลึกเป็นทรง

กลม[24] มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 2.3-5.0 ไมโครเมตร และเมื่อนำเปลือกหอยมาผสมในสารละลายซิงค์ในเตรตตามวิธีการละลาย-การตกตะกอน จะพบว่า $Zn(NO_3)_2$ /shell600 (ข) มี 2 แบบ คือ ทรงกลมขนาดเล็กประมาณ 1-1.2 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นผลึกของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) (หมายเลข ②) [31] กระจายตัวหรือบางส่วนก็เกาะรวมกันเป็นกลุ่มอยู่บนอนุภาคของ CaO ส่วน shell600+ Al_2O_3 (ค) จะเห็นว่ามีอนุภาคเป็นแผ่นขนาด 2-3 ไมโครเมตร ซึ่งคาดว่าจะอนุภาคของ $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (หมายเลข ③)[38] สำหรับ $Zn(NO_3)_2$ /shell600+ Al_2O_3 (ง) ประกอบไปด้วยอนุภาคหลายแบบ ทรงกลม ZnO กระจายตัวอยู่บนอนุภาคของเปลือกหอย บางส่วนก็เกาะรวมกันเป็นกลุ่ม นอกจากนี้ยังมีอนุภาคเป็นแผ่นของ $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ และอนุภาคของ CaO กระจายตัวปะปนกัน แสดงว่าการเติมอะลูมิเนียมและซิงค์มีผลทำให้เกิดเป็นวัสดุใหม่

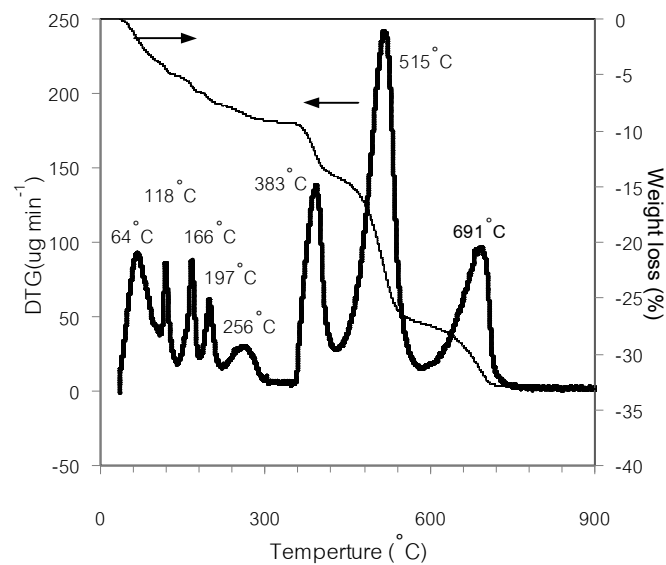
การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนโดยใช้เทคนิค Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA)



รูปที่ 4.8 โปรไฟล์ TG/DTG ของ $Zn(NO_3)_2$ /shell600 ที่ไม่ผ่านการเผา

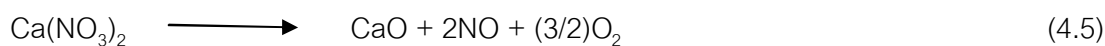


รูปที่ 4.9 โปรไฟล์ TG/DTG ของ shell600+Al₂O₃ ที่ไม่ผ่านการเผา



รูปที่ 4.10 โปรไฟล์ TG/DTG ของ Zn(NO₃)₂/shell600+Al₂O₃ ที่ไม่ผ่านการเผา

จากรูปที่ 4.8 เป็นการวิเคราะห์เทคนิค TGA แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Zn(NO₃)₂/shell600 มีการสลายตัวแบ่งออกเป็น 4 ช่วง ช่วงแรกที่อยู่อุณหภูมิ 120-220 องศาเซลเซียส สลายตัวของ Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·2H₂O เป็น ZnO [38] ประมาณร้อยละ 7 ช่วงที่สอง การสลายตัวที่ 340-415 องศาเซลเซียส ร้อยละ 5 เป็นดีไฮเดรชันของ Ca(OH)₂ ที่อยู่ในโครงสร้างของ CaZn₂(OH)₆·2H₂O [37] ช่วงที่สาม การสลายตัวที่ 510 องศาเซลเซียส ประมาณร้อยละ 15 เป็นการสลายของ Ca(NO₃)₂/Ca(OH)₂ (ตั้งสมการที่ 5) [30] และการสลายตัวที่ 667 องศาเซลเซียส ร้อยละ 12 เป็นดีคาร์บอเนชันของ CaCO₃



จากรูปที่ 4.9 โปรไฟล์ของ shell600+Al₂O₃ มีการสลายตัวแบ่งออกเป็น 4 ช่วง ช่วงแรกเกิดการสลายตัวที่ 265 องศาเซลเซียส ปริมาณร้อยละ 3 เป็นการสูญเสียไอน้ำผ่านดีไฮเดรชันของ Al(OH)₃ [39] ช่วงที่สอง ที่ 401 องศาเซลเซียส ปริมาณร้อยละ 8 เป็นการสูญเสียไอน้ำผ่านดีไฮเดรชันของ Ca(OH)₂ ช่วงที่สามเกิดการสลายตัวที่ 494 องศาเซลเซียส ปริมาณร้อยละ 4 เป็นการสลายตัวของ Ca(NO₃)₂ เป็น CaO และช่วงที่ 4 เป็นดีคาร์บอนเนชันของ CaCO₃ จะปล่อย CO₂ ปริมาณร้อยละ 10 ที่อุณหภูมิ 698 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.10 โปรไฟล์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Zn(NO₃)₂/shell600+Al₂O₃ มีการสลายตัวแบ่งออกเป็น 4 ช่วง ช่วงแรกที่อุณหภูมิ 120-220 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของ Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·2H₂O เป็น ZnO [36] ร้อยละ 3 ช่วงที่สอง การสลายตัวที่ 383 องศาเซลเซียส ร้อยละ 5 เป็นดีไฮเดรชันของ Ca(OH)₂ ที่อยู่ในโครงสร้างของ CaZn₂(OH)₆·2H₂O [35] ช่วงที่สาม การสลายตัวที่ 515 องศาเซลเซียส ปริมาณร้อยละ 13 เป็นของ Ca(NO₃)₂/Ca(OH)₂ (ดังสมการที่ 5) [30] และการสลายตัวที่ 691 องศาเซลเซียส ร้อยละ 6 เป็นดีคาร์บอนเนชันของ CaCO₃

ตารางที่ 4.4 ปริมาณของสารประกอบที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา Zn(NO₃)₂/shell600+Al₂O₃ จากปริมาณการสูญเสียไอน้ำหนักที่อุณหภูมิต่างๆสามารถนำมาคำนวณหาปริมาณของสารประกอบต่างๆ ได้ดังแสดงในภาคผนวก ซึ่งประกอบด้วย CaZn₂(OH)₆·2H₂O เป็นวัฏภาคหลัก (ร้อยละ 28.7) และมีแคลเซียมบางส่วนอยู่ในรูป Ca(NO₃)₂ และ Ca(OH)₂ (ร้อยละ 17.2) ซึ่งไม่สามารถคำนวณหาปริมาณที่แน่นอนได้ เนื่องจากอุณหภูมิกการสลายตัวอยู่ในช่วงเดียวกัน แคลเซียมที่ไม่ละลายจะคงอยู่

ตารางที่ 4.4 ชนิดและปริมาณของสารประกอบที่พบใน Zn(NO₃)₂/shell600+Al₂O₃ ก่อนเผาโดยคำนวณจากโปรไฟล์ TG/DTA

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว (°C)	ชนิดของสารประกอบ	ปริมาณของสารประกอบ (wt.%)
Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃	0-140	H ₂ O (moisture)	5.2
	140-220	Zn ₅ (OH) ₈ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	14.9
	220-340	Al ₂ O ₃	20.0 ⁿ
	340-415	CaZn ₂ (OH) ₆ ·2H ₂ O	28.7
	415-580	Ca(NO ₃) ₂ /Ca(OH) ₂	17.2
	580-760	CaCO ₃	14.0
		รวม	100

ⁿเป็นปริมาณที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.5 แสดงผลของซิงค์และอะลูมิเนียมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากเปลือกหอยโดยวิธีการละลาย-การตกตะกอน พบว่าการใช้เปลือกหอยเพียงอย่างเดียวสามารถเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้น้อยกว่าการนำเปลือกหอยมาผสมกับ $Zn(NO_3)_2$ และ/หรือ Al_2O_3 โดยมี $Zn(NO_3)_2$ /shell600+ Al_2O_3 ให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงที่สุดเท่ากับ 99 แสดงให้เห็นว่าซิงค์และอะลูมิเนียมมีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.5 ผลของซิงค์และอะลูมิเนียมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากเปลือกหอย

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณ $Zn(NO_3)_2$ (g)	ปริมาณ Al_2O_3 (g)	pH			Methyl ester yield ⁿ (wt.%)
			สารละลาย $Zn(NO_3)_2$	ของผสม หลังเติม เปลือกหอย	ของผสม หลังกวน 2 ชั่วโมง	
shell ^๓	-	-	-	12.70	11.18	71.6
$Zn(NO_3)_2$ /shell600 ^๓	0.6	-	5.7	9.30	12.16	82.8
shell600+ Al_2O_3 ^๓	-	0.4	-	12.23	12.40	89.2
$Zn(NO_3)_2$ /shell600+ Al_2O_3 ^๓	0.6	0.4	5.7	9.80	12.15	99.9

ⁿ ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน เป็น 30; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

^๓เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนำน้ำกลั่น ปรับ pH ให้ได้เท่ากับ 1 ด้วย HNO_3 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วเติมเปลือกหอยที่ไม่ได้ผ่านการเผา 1 กรัม ลงไป กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำมาระเหยน้ำออกด้วย sonicator (ใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคิน สุดท้ายเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง

^๓เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยละลาย $Zn(NO_3)_2$ ลงในน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้ได้เท่ากับ 1 ด้วย HNO_3 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วเติมเปลือกหอยที่ไม่ได้ผ่านการเผา 1 กรัม ลงไป กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม Al_2O_3 ลงไป กวนอีก 1 ชั่วโมง เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำมาระเหยน้ำออกด้วย sonicator (ใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคิน สุดท้ายเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง

^๓เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนำน้ำกลั่น ปรับ pH ให้ได้เท่ากับ 1 ด้วย HNO_3 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วเติมเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่ 600 องศาเซลเซียส 1 กรัม ลงไป กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำมาระเหยน้ำออกด้วย sonicator (ใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคิน สุดท้ายเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง

4.2.2 ผลของปริมาณซิงค์

ตารางที่ 4.6 แสดงผลของปริมาณซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(NO_3)_2/shell+Al_2O_3$ จะพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ ZnO มากขึ้น เป็นร้อยละ 30 เมื่อเทียบกับน้ำหนักของอะลูมินา (Al_2O_3) โดยให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 27.2 ทั้งนี้เนื่องจากการเติมปริมาณซิงค์และอะลูมินาในอัตราส่วนที่เหมาะสมจะทำให้เกิดออกไซด์ผสมของ $ZnAl_2O_4$ มากขึ้น ซึ่ง $ZnAl_2O_4$ จะมีความเป็นเบสสามารถช่วยเร่งการทำทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันได้

ตารางที่ 4.6 ผลของปริมาณซิงค์ต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา ⁿ	ปริมาณของ ZnO (ร้อยละโดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับน้ำหนักของ Al_2O_3)	pH			Methyl ester yield ⁿ (wt.%)
		สารละลาย $Zn(NO_3)_2$	สารละลาย $Zn(NO_3)_2$ หลังเติมเปลือกหอย	ของผสม $Zn(NO_3)_2$ เปลือกหอย และ Al_2O_3	
$Zn(NO_3)_2/shell+Al_2O_3$	10	6.2	9.7	11.50	6.5
	30	5.7	9.8	10.80	27.2
	50	5.3	9.8	10.30	13.0

ⁿ เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยละลาย $Zn(NO_3)_2$ ลงในน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้ได้เท่ากับ 2 ด้วย HNO_3 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วเติมเปลือกหอยที่ไม่ได้ผ่านการเผา 1 กรัม ลงไป กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม Al_2O_3 ลงไป กวนอีก 1 ชั่วโมง เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำมาระเหยน้ำออกด้วย sonicator (ใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน สุดท้ายเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง

ⁿภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

4.2.3 ผลของความเป็นกรดเบสของของผสม

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการละลาย-การตกตะกอน จะอาศัยความสามารถในการละลายของ $CaCO_3$ และ $Ca(OH)_2$ ที่อยู่ในเปลือกหอย ดังนั้น ความเป็นกรดเบส จึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตารางที่ 4.7 เป็นผลของความเป็นกรดเบสที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(NO_3)_2/shell+Al_2O_3$ ต่อร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งพบว่า

เมื่อลดความเป็นกรดเบสของของผสมจาก 2 เป็น 1 ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 27.2 เป็น 76.9 ทั้งนี้เนื่องจาก CaCO_3 Ca(OH)_2 ในเปลือกหอยจะสามารถละลายได้ดีในภาวะที่เป็นกรดแก่ โดยสารประกอบแคลเซียมในเปลือกหอยจะละลายเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์มากขึ้น และตกตะกอนกลับมาในรูปของ Ca(OH)_2 และ $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ บางกรณีอาจรวมตัวกับไนเตรตไฮดรอกไซด์เป็น $\text{Ca(NO}_3)_2$ ซึ่งจะสลายตัวให้องค์ประกอบที่ว่องไวหลังการเผา

ตารางที่ 4.7 ผลของความเป็นกรดเบสของของผสมต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา ⁿ	pH			Methyl ester yield ⁿ (wt.%)
	สารละลาย $\text{Zn(NO}_3)_2$	สารละลาย $\text{Zn(NO}_3)_2$ หลังปรับ pH ด้วย HNO_3	ของผสม $\text{Zn(NO}_3)_2$ เปลือกหอย และ Al_2O_3	
$\text{Zn(NO}_3)_2/\text{shell}+\text{Al}_2\text{O}_3$	5.8	2.0	10.80	27.2
	5.7	1.0	12.04	76.9

ⁿ เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยละลาย $\text{Zn(NO}_3)_2$ ลงในน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้ได้เท่ากับ 2 หรือ 1 ด้วย HNO_3 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วเติมเปลือกหอยที่ไม่ได้ผ่านการเผา 1 กรัม ลงไป กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม Al_2O_3 ลงไป กวนอีก 1 ชั่วโมง เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำมาระเหยน้ำออกด้วย sonicator (ใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน สุดท้ายเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง

ⁿ ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

4.2.4 ผลของอุณหภูมิในการเผาเปลือกหอย

อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเปลือกหอยเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากตารางที่ 4.8 จะเห็นว่าเมื่อเผาเปลือกหอยก่อนเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้น ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้น แต่เมื่อเผาเปลือกหอยที่อุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 99.9 ทั้งนี้เนื่องมาจากเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่ 600 และ 800 องศาเซลเซียส เกิดไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต กลายเป็น CaO จนหมด เมื่อนำมาเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา CaO จะเกิดการละลายในภาวะกรดได้ง่ายกว่า CaCO_3 เมื่อเติมตัวรองรับอะลูมินา จึงทำให้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ตกตะกอนและกระจายตัวอยู่บนอะลูมินาได้มากขึ้น

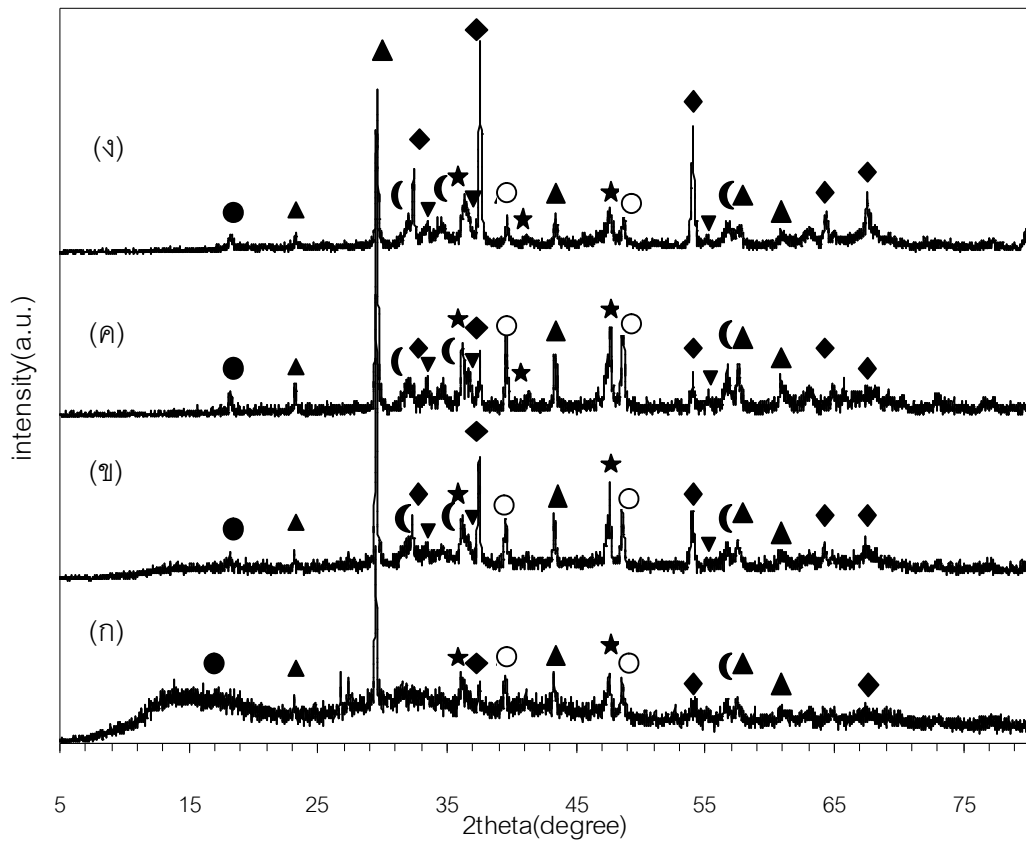
ตารางที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิในการเผาเปลือกหอยต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา ¹	อุณหภูมิที่เผาเปลือกหอย(°C)	pH		Methyl ester yield ¹ (wt.%)
		ของผสม Zn(NO ₃) ₂ เปลือกหอย	ของผสม Zn(NO ₃) ₂ เปลือกหอยและ Al ₂ O ₃	
Zn(NO ₃) ₂ /shellX+Al ₂ O ₃	-	6.20	12.04	73.4
	400	6.32	12.05	74.2
	600	6.58	12.15	99.9
	800	6.70	12.17	99.9

¹ เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยละลาย Zn(NO₃)₂ ลงในน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้ได้เท่ากับ 1 ด้วย HNO₃ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วเติมเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ 1 กรัม ลงไป กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม Al₂O₃ ลงไป กวนอีก 1 ชั่วโมง เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำมาระเหยน้ำออกด้วย sonicator (ใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน สุดท้ายเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง

²ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

เมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Zn(NO₃)₂/shellX+Al₂O₃ ที่เตรียมจากเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 600 และ 800 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.11) จะพบว่า การเผาเปลือกหอยก่อนนำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้ CaO เพิ่มมากขึ้นซึ่งเป็นวัฏภาคที่ว่องไวในปฏิกิริยา และยังพบว่าเกิดวัฏภาคโลหะผสมของ ZnAl₂O₄ และ Ca₁₂Al₁₄O₃₃ ซึ่งจากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ZnAl₂O₄ มีความเป็นเบส และสามารถช่วยในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้



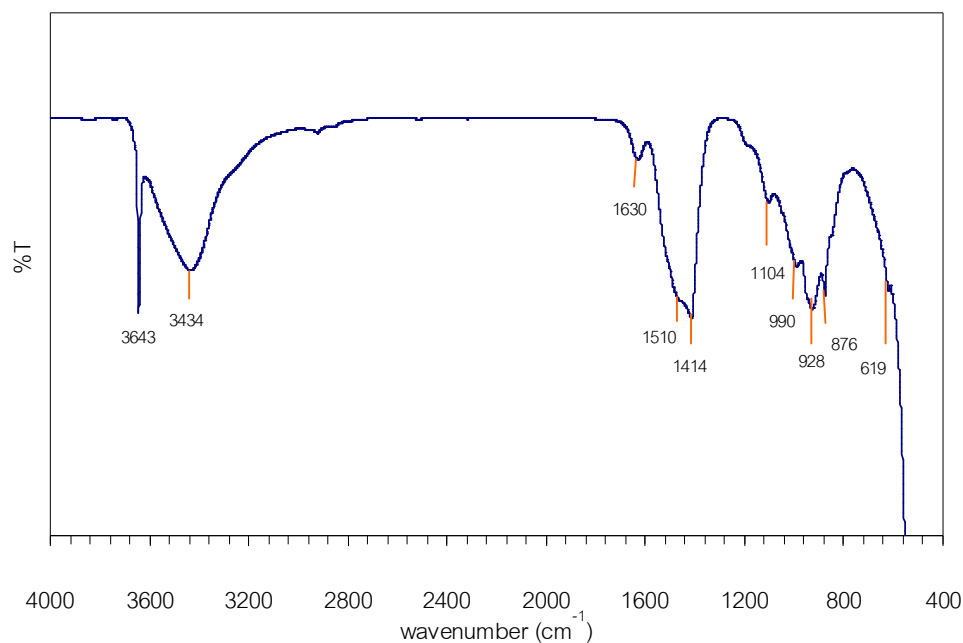
รูปที่ 4.11 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(NO_3)_2/shellX+Al_2O_3$ ก่อนเผา (ก) เผาเปลือกหอยที่อุณหภูมิ 400 (ข), 600 (ค), และ 800 องศาเซลเซียส (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ : ▲ = $CaCO_3$, ◆ = CaO , ● = $Ca(OH)_2$, ★ = $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, ◐ = ZnO , ▼ = $ZnAl_2O_4$, ○ = $Ca(NO_3)_2$)

4.2.5 ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

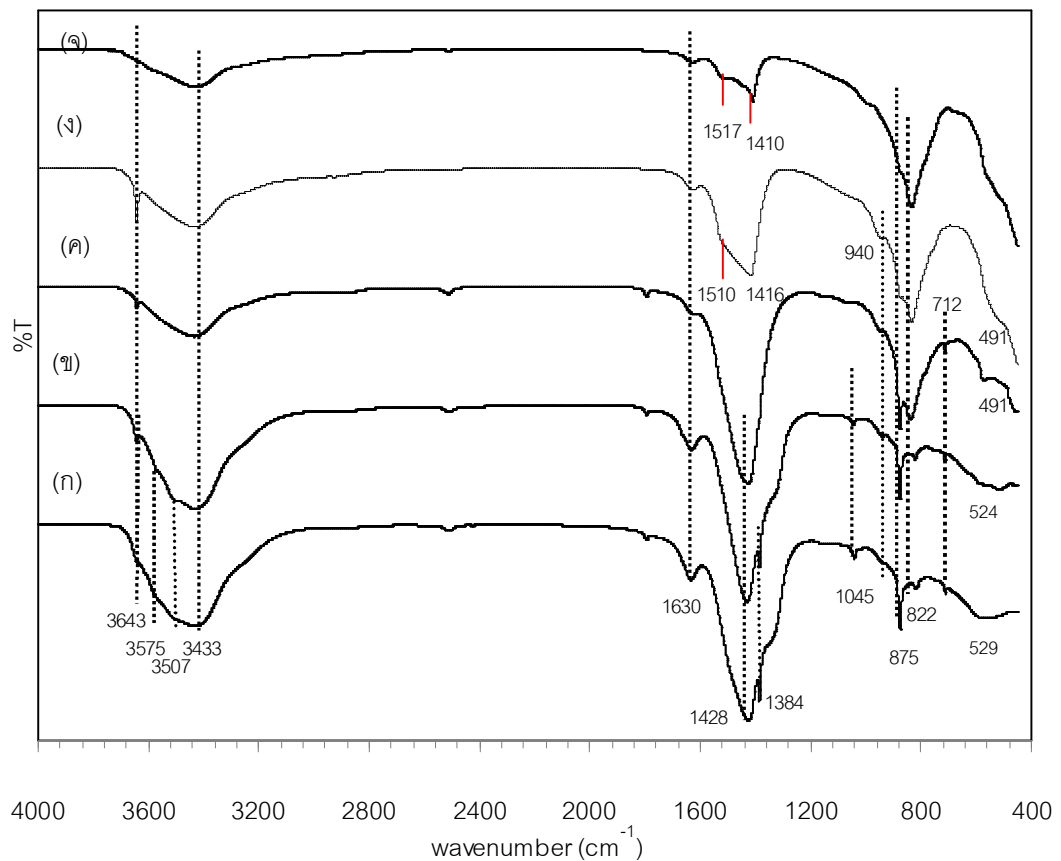
เมื่อพิจารณารูปที่ 4.12 แสดง FT-IR สเปกตรัมของเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะปรากฏหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญดังแสดงในตารางที่ 4.9 แถบที่จำนวนคลื่น 3643 cm^{-1} เป็นการสั่นของพันธะ O-H อิสระ (free O-H) ซึ่งอยู่ในโครงสร้างของ $Ca(OH)_2$ และแถบที่จำนวนคลื่น 3434 cm^{-1} เป็นการสั่นของพันธะ O-H ในโมเลกุลของน้ำในรูปของความชื้นที่เกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับแถบที่จำนวนคลื่น 1630 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่น

ของ H-O-H แบบ bending ของน้ำ แถบที่จำนวนคลื่น 1414 และ 1510 cm^{-1} เป็นการสั่นของ CO_3^{2-} ที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับ CO_2 ในบรรยากาศ กลายเป็น CaCO_3 (สอดคล้องกับผล XRD ในรูปที่ 4.2) และแถบที่จำนวนคลื่นในช่วงต่ำกว่า 1000 cm^{-1} เป็นการสั่นเนื่องจาก Metal-O stretching และ bending ของโลหะออกไซด์



รูปที่ 4.12 FT-IR สเปกตรัมของเปลือกหอยเผาที่ 800 องศาเซลเซียส

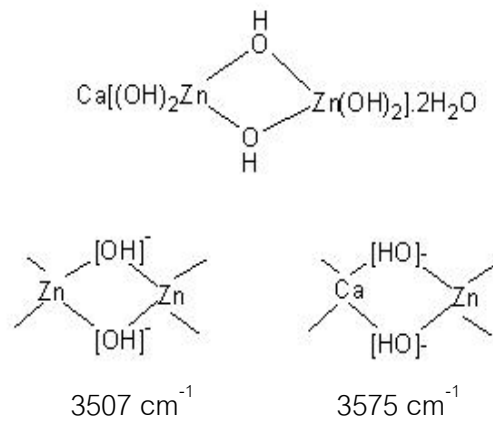
รูปที่ 4.13 แสดง FT-IR สเปกตรัม ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{shell600}+\text{Al}_2\text{O}_3$ หลังเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกัน แถบ IR และหมู่ฟังก์ชันที่พบสรุปไว้ในตารางที่ 4.4 การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยามีหมู่ฟังก์ชันคล้ายกับแคลเซียมซิงค์เคต ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [37] ซึ่งจะเห็นว่าที่จำนวนคลื่น 3643 cm^{-1} เป็นการสั่นของ free O-H stretching ซึ่งเป็น $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ที่อยู่ในโครงสร้างของ $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (รูปที่ 4.14) และที่จำนวนคลื่น 3575, 3507 และ 3433 cm^{-1} เป็นการสั่นของ O-H stretching ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับผลึกของน้ำภายในโครงสร้าง ส่งผลทำให้เกิดที่สั่นที่จำนวนคลื่นลดลง และที่จำนวนคลื่น 1484 cm^{-1} เป็นการสั่นของไอออนของ NO_3^- เนื่องจากการเผาที่ 300-400 องศาเซลเซียส ไนเตรตไอออนยังสลายตัวไม่หมดและที่จำนวนคลื่น 940 cm^{-1} เป็นการสั่นของ bridging O-H bending ซึ่งเป็นหมู่ $[\text{OH}]$ ที่เชื่อมอยู่กับโลหะ(รูปที่ 4.14) และที่จำนวนคลื่นต่ำกว่า 850 cm^{-1} เป็นการสั่นของโลหะออกไซด์ของ CaO และ ZnO และเมื่อเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าจำนวนคลื่นที่อยู่ในช่วง 3643-3443 cm^{-1} หายไป ทั้งนี้เนื่องจาก $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เกิดการสลายตัวอยู่ในรูปของ CaO และ ZnO [35]



รูปที่ 4.13 FT-IR สเปกตรัมของ $Zn(NO_3)_2/shell600+Al_2O_3$ หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 (ก), 400 (ข), 500 (ค), 700 (ง), และ 900 องศาเซลเซียส (จ)

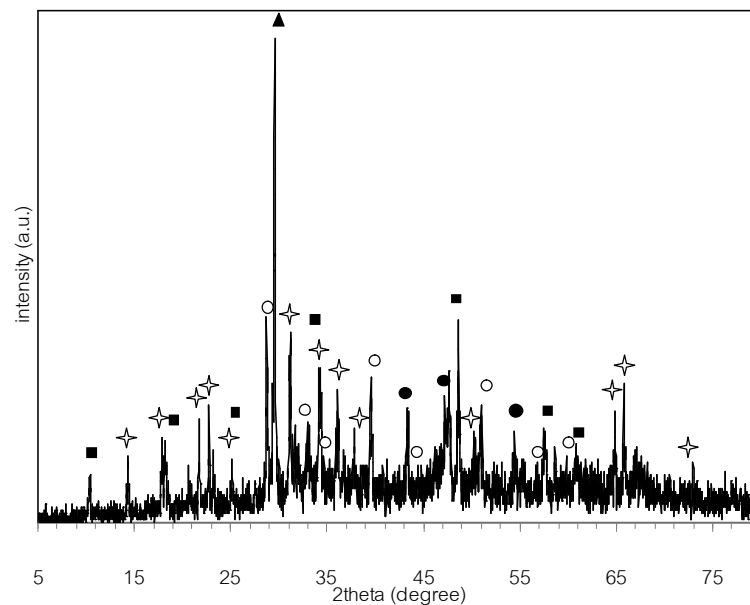
ตารางที่ 4.9 หมู่ฟังก์ชันที่พบใน $Zn(NO_3)_2/shell600+Al_2O_3$ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

จำนวนคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
3643	O-H อิสระใน $Ca(OH)_2$
3575, 3507, 3433	O-H ใน $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$
1630	H-O-H ของน้ำ
1517, 1510, 1428, 1416, 1410, 875	CO_3^{2-} ion
1384	NO_3^- ion
1045	Zn-O-H
940	Bridging O-H
ต่ำกว่า 850	MOH (M = Ca, Zn)



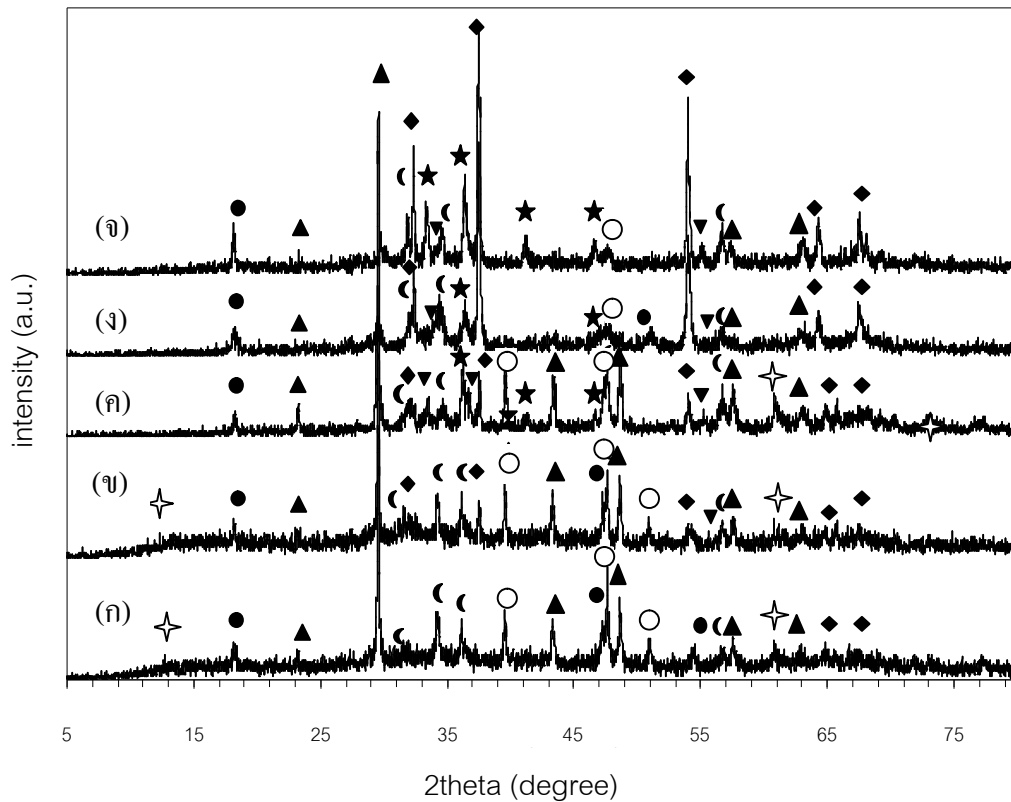
รูปที่ 4.14 โครงสร้างของแคลเซียมซิงค์เคต ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)



รูปที่ 4.15 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{shell600}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ยังไม่ผ่านการเผา (สัญลักษณ์: $\star = \text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\blacksquare = \text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\bullet = \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\circ = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{shell600}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ยังไม่ผ่านการเผาแสดงในรูปที่ 4.15 พบว่าวัฏภาคหลัก คือ $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย TGA (รูปที่ 4.10)

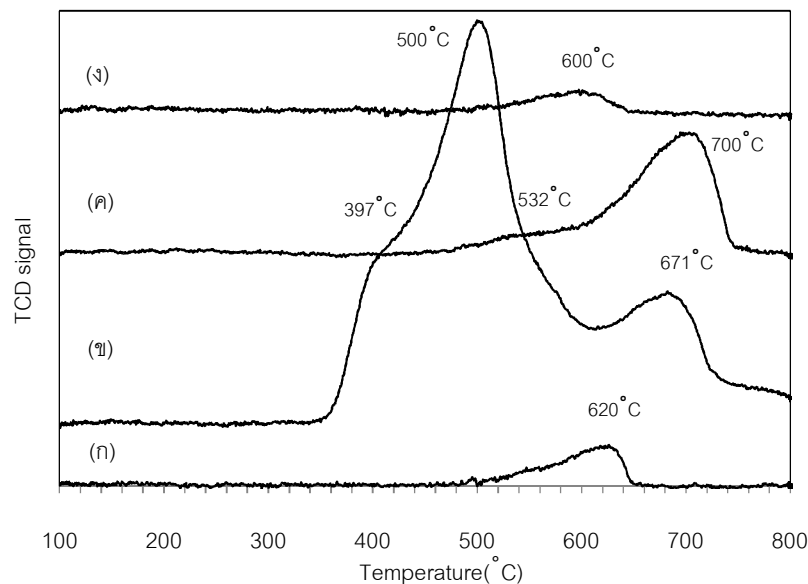


รูปที่ 4.16 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(NO_3)_2/shell600+Al_2O_3$ ตัวเร่งปฏิกิริยาเผาที่อุณหภูมิ 300 (ก), 400 (ข), 500 (ค), 700 (ง) และ 900 องศาเซลเซียส (จ) (สัญลักษณ์ : $\blacktriangle=CaCO_3$, $\blacklozenge=CaO$, $\bullet=Ca(OH)_2$, $\star=Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, $\blacktriangleleft=ZnO$, $\blacktriangledown=ZnAl_2O_4$, $\blacklozenge=CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$, $\circ=Ca(NO_3)_2$)

รูปที่ 4.16 แสดงรูปแบบ XRD ของ $Zn(NO_3)_2/shell600+Al_2O_3$ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ การเผาที่อุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส (ก) และ (ข) จะพบวัฏภาค $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 500 องศาเซลเซียส (ค) จะเกิดการสลายตัวของ $Ca(NO_3)_2$ และ $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ กลายเป็น CaO และ ZnO $CaCO_3$ จะเกิดดีคาร์บอนเนชันให้ CaO ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส สูงกว่า จึงพบปริมาณของ CaO และ $Ca(OH)_2$ (เกิดจาก CaO สัมผัสความชื้นในอากาศ) มากขึ้น ขณะที่ ZnO บางส่วนจะเกิดปฏิกิริยากับ Al_2O_3 กลายเป็น $ZnAl_2O_4$ นอกจากนี้ไฮดรอกไซด์ผสมของ $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้น

การวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณตำแหน่งเบสด้วยเทคนิคการคายคาร์บอนไดออกไซด์แบบโปรแกรมอุณหภูมิ (temperature-programmed desorption of CO₂)

รูปที่ 4.17 แสดงโปรไฟล์ CO₂-TPD ของ Zn(NO₃)₂/shell600+Al₂O₃ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับเปลือกหอยเผาที่ 800 องศาเซลเซียส โปรไฟล์ของเปลือกหอยมีการคาย CO₂ เกิดขึ้นตั้งแต่อุณหภูมิ 510-650 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็น CO₂ ที่ถูกดูดซับบน CaO ที่เกิดจากการสลายตัวของสารประกอบแคลเซียมในเปลือกหอยและการเผา Zn(NO₃)₂/shell600+Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส (ข) จะพบการคาย CO₂ 3 อุณหภูมิ คือ 397, 500 และ 671 องศาเซลเซียส และมีปริมาณ CO₂ มากกว่าเปลือกหอยและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่ำอื่น ขณะที่พีคการคาย CO₂ ในช่วง 350-510 องศาเซลเซียส จะหายไปเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เนื่องจากดีเทคเตอร์ที่ใช้ในการทดลอง คือ Thermal conductivity detector (TCD) จึงสามารถวัดรวม NO₃⁻ และ OH⁻ ได้ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้มี NO₃⁻ และ OH⁻ เหลืออยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยามาก ซึ่งจะเกิดการสลายตัวระหว่างการทดลอง CO₂-TPD ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิในการเผาแก๊สที่เกิดจากการสลายตัวของไอออนเหล่านี้ จึงปะปนกับ CO₂ จึงไม่สามารถนำผลการทดลองที่ได้มาอธิบายสมบัติความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามเมื่อเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 500 องศาเซลเซียส จะมีปริมาณ CO₂ คายจาก CaO สูงกว่าเมื่อเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำอื่น จึงน่าจะมีความแรงเบสและปริมาณตำแหน่งเบสสูงที่สุด



รูปที่ 4.17 โปรไฟล์ CO₂-TPD ของเปลือกหอยเผาที่ 800 องศาเซลเซียส (ก) และ Zn(NO₃)₂/shell600+Al₂O₃ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 (ข), 500 (ค) และ 700 องศาเซลเซียส (ง)

การวิเคราะห์หาปริมาณตำแหน่งเบสรวมด้วยเทคนิคการดูดซับเชิงเคมีเป็นช่วงของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂-pulse chemisorptions)

ตารางที่ 4.10 แสดงปริมาณตำแหน่งเบสรวมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับเชิงเคมีเป็นช่วงของคาร์บอนไดออกไซด์ จะเห็นได้ว่า Zn(NO₃)₂/shell600+Al₂O₃ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีปริมาณเบสสูงที่สุดเท่ากับ 0.053 mmol/g ซึ่งจะสอดคล้องกับผลการทดลอง TPD-CO₂

ตารางที่ 4.10 ปริมาณตำแหน่งเบสรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา Zn(NO₃)₂/shell600+Al₂O₃ ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่เผาตัวเร่งปฏิกิริยา (°C)	ปริมาณตำแหน่งเบสรวม (mmol/g)
Shell	800	0.035
Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃	300	0.028
	400	0.027
	500	0.053
	700	0.025
	900	0.020

จากตารางที่ 4.11 จะเห็นว่าเมื่อเผา Zn(NO₃)₂/shell600+Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราเร็วการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดและมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้น โดยที่เวลาการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ ที่ได้มากกว่า 90 เมื่อพิจารณาผล XRD (รูปที่ 4.16) จะเห็นได้ว่ามีวัฏภาคที่ว่องไวคือ CaO และ CaZn₂(OH)₆·2H₂O และการวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งเบสรวม (ตารางที่ 4.10) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณตำแหน่งเบสลดลง และเมื่อเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 500 องศาเซลเซียส มีปริมาณตำแหน่งเบสสูงที่สุด ซึ่งจะสอดคล้องกับการเร่งทรานส์เอสเทอร์พิกะชัน

ตารางที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิในการเผา $Zn(NO_3)_2/shell600+Al_2O_3$ ต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา ^a	อุณหภูมิที่เผา ตัวเร่งปฏิกิริยา (^o C)	Methyl ester yield ^b (wt.%)		
		1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง
$Zn(NO_3)_2/shell600+Al_2O_3$	300	57.4	83.7	95.8
	400	83.7	92.0	98.5
	500	39.9	93.6	99.9
	700	12.3	32.2	89.9
	900	27.6	72.3	94.4

^aเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยละลาย $Zn(NO_3)_2$ ลงในน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้ได้เท่ากับ 1 ด้วย HNO_3 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วเติมเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่ 600 องศาเซลเซียส 1 กรัม ลงไป กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม Al_2O_3 ลงไป กวนอีก 1 ชั่วโมง เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำมาระเหยน้ำออกด้วย sonicator (ใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน สุดท้ายเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง

^bภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

4.2.6 ผลของลำดับการผสมองค์ประกอบต่างๆ

- ผลของเวลาในการกวนผสมเปลือกหอย

เมื่อเพิ่มเวลาในการกวนผสมสารละลายซิงค์ในเตรตกับเปลือกหอยจาก 2 เป็น 4 ชั่วโมง จะพบว่าร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้นจาก 86.5 เป็น 96.1 ทั้งนี้เนื่องการเพิ่มเวลาในการกวนผสมทำให้แคลเซียมในเปลือกหอยละลายออกมาได้มากขึ้น เมื่อพิจารณาจากความเป็นกรดเบสของของผสมเพิ่มขึ้นจาก 9.8 เป็น 12.1

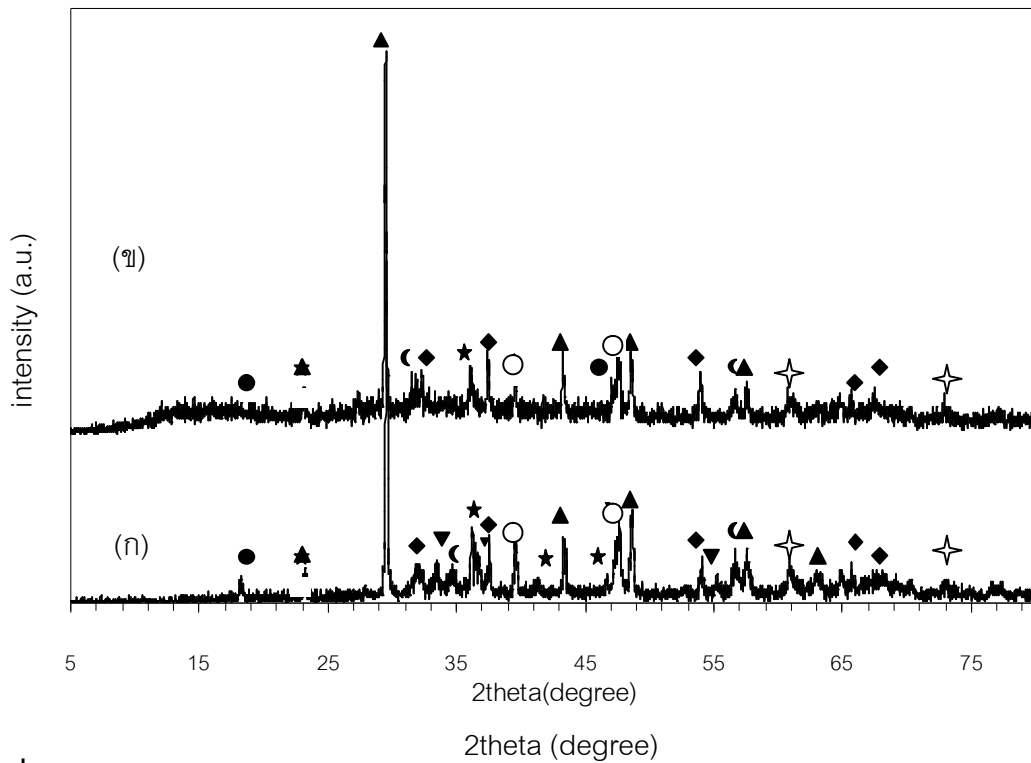
ตารางที่ 4.12 ผลของเวลาในการกวนผสมเปลือกหอยต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา ^a	เวลาในการกวน shell กับ Zn(NO ₃) ₂ (ชั่วโมง)	pH			Methyl ester yield ^b (wt.%)
		สารละลาย Zn(NO ₃) ₂	สารละลาย Zn(NO ₃) ₂ หลังปรับ pH ด้วย HNO ₃	ของผสม Zn(NO ₃) ₂ เปลือกหอย หลังกวน 2 หรือ 4 ชั่วโมง	
Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃	2	5.7	1.3	9.8	86.5
	4	5.7	1.2	12.1	96.1

^aเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยละลาย Zn(NO₃)₂ ลงในน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้ได้เท่ากับ 1 ด้วย HNO₃ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วเติมเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่ 600 องศาเซลเซียส 1 กรัม ลงไป กวนเป็นเวลา 2 หรือ 4 ชั่วโมง จากนั้นเติม Al₂O₃ ลงไป กวนอีก 1 ชั่วโมง เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำมากระเหยน้ำออกด้วย sonicator (ใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน สุดท้ายเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง

^bภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1; ปริมาณ ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

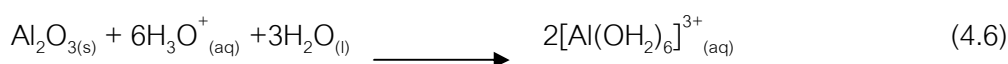
จากการรูปที่ 4.18 เมื่อเพิ่มเวลาในการกวนผสมสารละลายซิงค์ไนเตรดกับเปลือกหอยเป็น 4 ชั่วโมง (รูปที่ 4.18 (ก)) จะเห็นว่าปริมาณของ CaO เพิ่มมากขึ้นที่ 2θ = 32, 37, 54, 68 และยังคงทำให้มี Ca(OH)₂ เพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการกวนมีผลทำให้แคลเซียมในเปลือกหอยละลายออกมาได้มากขึ้น



รูปที่ 4.18 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(NO_3)_2/sneilboon+Al_2O_3$ เวลาในการกวนผสม 2 (ก) และ 4 ชั่วโมง (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดชนิดผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์: $\blacktriangle = CaCO_3$, $\blacklozenge = CaO$, $\bullet = Ca(OH)_2$, $\star = Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, $\frown = ZnO$, $\blacktriangledown = ZnAl_2O_4$, $\spadesuit = CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$, $\circ = Ca(NO_3)_2$)

- ผลของลำดับในการเติมเปลือกหอยและอะลูมินา

การปรับลำดับขั้นตอนในการเติมอะลูมินาและเปลือกหอยทั้งนี้เนื่องจากอะลูมินาสามารถละลายได้ในสารละลายกรดและเบส การเติมอะลูมินาลงในสารละลายซิงค์ในเตรตที่ผ่านการปรับความเป็นกรดเบสให้เป็น 1 ก่อนที่จะเติมเปลือกหอย น่าจะส่งผลทำให้เกิดวัฏภาคของ $ZnAl_2O_4$ และเกิดเป็น $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ จากตารางที่ 4.13 แสดงผลของลำดับในการเติมเปลือกหอยและอะลูมินาต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ เมื่อเติมอะลูมินาลงในสารละลายซิงค์ในเตรตที่ปรับความเป็นกรดเบสเป็น 1 จะเห็นว่าความเป็นกรดเบสของของผสมเท่ากับ 5.2 แสดงให้เห็นว่าเกิดการละลายของอะลูมินาในสารละลายกรด (ดังสมการที่ 4.6) เนื่องจากค่าความเป็นกรดเบสที่วัดได้มีค่าน้อยกว่ากรณีการเติมเปลือกหอยก่อน (pH=9.8) เมื่อเติมเปลือกหอยและลงในของผสมจะพบว่าเปลือกหอยเกิดการละลายออกมามากขึ้น (pH=11.7) แต่จะพบว่าจากร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก



ตารางที่ 4.13 ผลของลำดับในการเติมเปลือกหอยและอะลูมินาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์

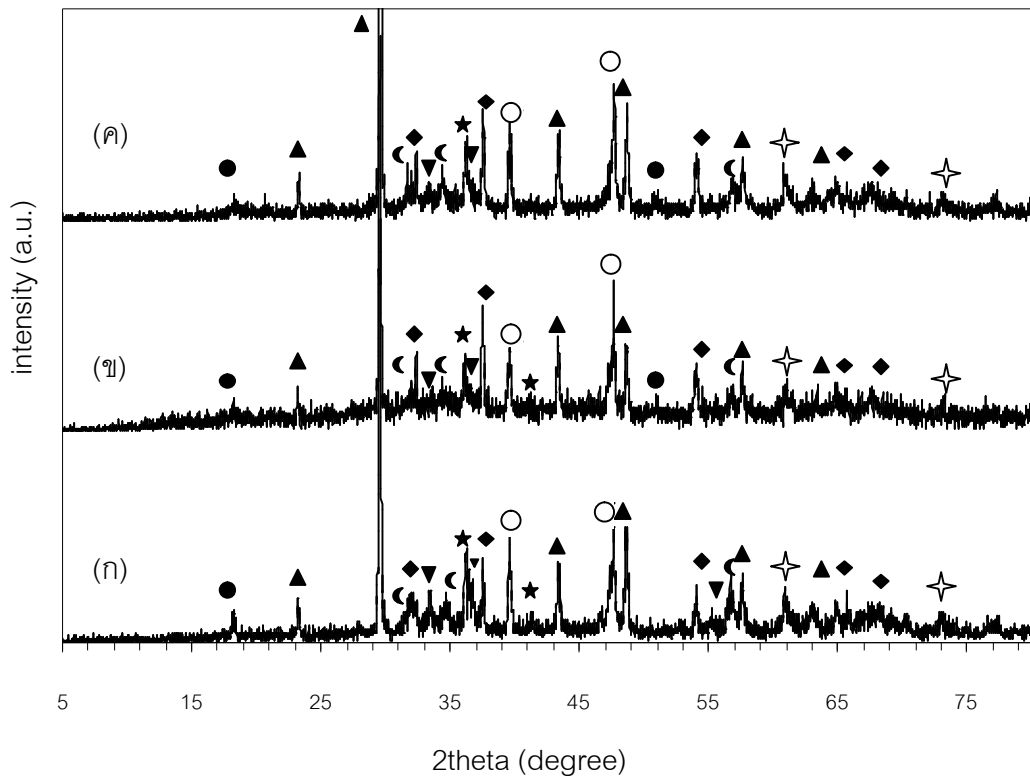
ตัวเร่งปฏิกิริยา	pH					Methyl ester yield ⁿ (wt.%)
	สารละลาย Zn(NO ₃) ₂	สารละลาย Zn(NO ₃) ₂ หลังปรับ pH ด้วย HNO ₃	ของผสม Zn(NO ₃) ₂ และ Al ₂ O ₃ หลังกวน 2 ชั่วโมง	ของผสม Zn(NO ₃) ₂ และ Al ₂ O ₃ หลังปรับ pH อีกครั้ง	ของผสม Zn(NO ₃) ₂ , Al ₂ O ₃ และ shell หลังกวน 1 ชั่วโมง	
Zn(NO ₃) ₂ /shell600+Al ₂ O ₃ ⁱⁱ	5.7	1.3	Zn(NO ₃) ₂ + shell pH9.8	(9.8)	8.7	86.5
Zn(NO ₃) ₂ /Al ₂ O ₃ +shell600 ⁱⁱⁱ	5.4	1.3	5.2	(5.2)	11.7	86.8
Zn(NO ₃) ₂ /Al ₂ O ₃ +shell600 ^{iv}	5.5	1.1	5.3	1.2	11.2	92.0

ⁿ ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

ⁱⁱ เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยละลาย Zn(NO₃)₂ ลงในน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้ได้เท่ากับ 1 ด้วย HNO₃ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วเติมเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่ 600 องศาเซลเซียส 1 กรัม ลงไป กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม Al₂O₃ ลงไป กวนอีก 1 ชั่วโมง เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำมาระเหยน้ำออกด้วย sonicator (ใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน สุดท้ายเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง

ⁱⁱⁱ เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยละลาย Zn(NO₃)₂ ลงในน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้ได้เท่ากับ 1 ด้วย HNO₃ ความเข้มข้น 1 โมลาร์แล้วเติม Al₂O₃ ลงไป กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติมเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 °C ปริมาณ 1 กรัม ลงไป กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำมาระเหยน้ำออกด้วย sonicator (ใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน สุดท้ายเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

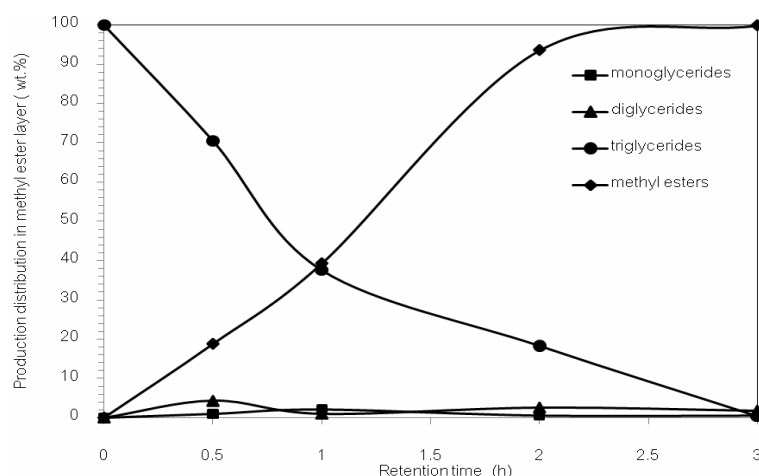
^{iv} เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยละลาย Zn(NO₃)₂ ลงในน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้ได้เท่ากับ 1 ด้วย HNO₃ ความเข้มข้น 1 โมลาร์แล้วเติม Al₂O₃ ลงไป กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วปรับ pH ให้เท่ากับ 1 อีกครั้งด้วย HNO₃ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ จากนั้นเติมเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 °C ปริมาณ 1 กรัม ลงไป กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำมาระเหยน้ำออกด้วย sonicator (ใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน สุดท้ายเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.19 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{shell600}+\text{Al}_2\text{O}_3$ (ก) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{shell600}$ (ข) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{shell600}$ ที่ปรับ pH 1 อีกครั้ง (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์: $\blacktriangle = \text{CaCO}_3$, $\blacklozenge = \text{CaO}$, $\bullet = \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\star = \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\blacktriangleleft = \text{ZnO}$, $\blacktriangledown = \text{ZnAl}_2\text{O}_4$, $\blacklozenge = \text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\circ = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

จากการวิเคราะห์ XRD แสดงในรูปที่ 4.19 เมื่อเติมอะลูมินาลงในสารละลายกรดของซิงค์ไนเตรดก่อน (ข) และปรับความเป็นกรดเบส เป็น 1 อีกครั้ง (ค) จะเห็นว่าปริมาณของ ZnO มากขึ้นเมื่อเติมอะลูมินาก่อนเปลือกหอย อาจเนื่องมาจากซิงค์ตกตะกอนลงบนอะลูมินามากขึ้น แต่อาจทำให้สารประกอบแคลเซียมในเปลือกหอยละลายออกมาได้น้อย ดังนั้นจึงปรับความเป็นกรดเบสให้เป็น 1 อีกครั้ง (ค) ทำให้เห็นว่าเกิดวัฏภาคของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ สูงมากกว่าก่อนปรับความเป็นกรดเบสเล็กน้อย (ข)

4.3 การศึกษาการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

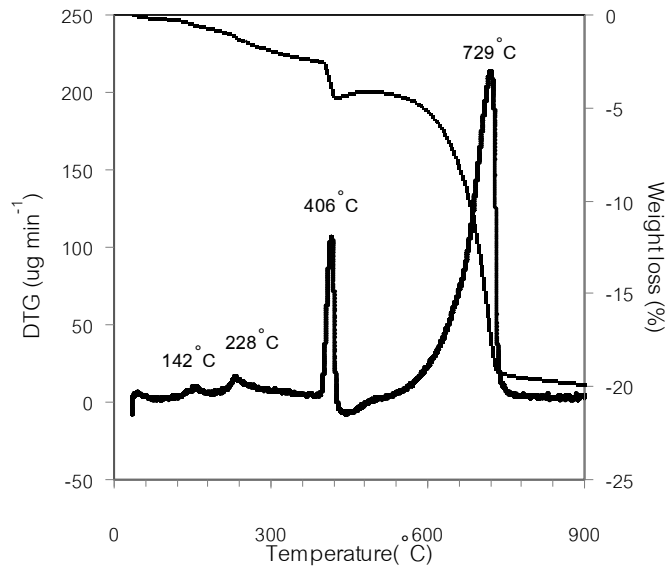


รูปที่ 4.20 การกระจายตัวของร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ในชั้นเมทิลเอสเทอร์ จากทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(NO_3)_2/Shell600+Al_2O_3$ ที่ผ่านการเผา 500 องศาเซลเซียส (ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 30; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง)

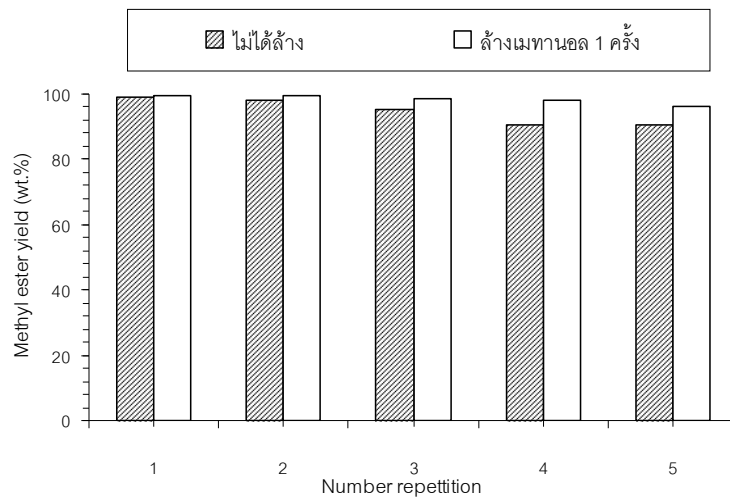
จากรูปที่ 4.20 การกระจายตัวของโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ จะเห็นว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นไตรกลีเซอไรด์ลดลงกลายเป็นโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์เกิดขึ้น ซึ่งจะเห็นว่าที่เวลา 3 ชั่วโมง มีร้อยละผลได้ของไตรกลีเซอไรด์เหลือเพียง 0.4

4.4 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA (รูปที่ 4.21) พบว่ามีการสลายตัวที่ 142 และ 228 องศาเซลเซียส ร้อยละ 0.4 และ 1 ตามลำดับ ซึ่งเป็นการสลายตัวของกลีเซอรอลและโมโนกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณสารอินทรีย์ที่เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยเผาที่ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่ามี การสลายตัวของกลีเซอรอลและอนุพันธ์ของกลีเซอไรด์สูงถึงร้อยละ 16 จากรายงานวิจัยที่ผ่านมา [28] กลีเซอรอลและอนุพันธ์กลีเซอไรด์ที่มีขั้วจะถูกดูดซับเชิงเคมีบนตำแหน่งเบสของ CaO ได้ ในบางกรณีเกิดเป็นสารประกอบใหม่ เช่น แคลเซียมไดกลีเซอไรด์ ทำให้สมบัติความเป็นเบสและการเร่งปฏิกิริยาลดลง



รูปที่ 4.21 โปรไฟล์ TG/DTG ของ $Zn(NO_3)_2/shell600+Al_2O_3$ เมาที่ 500 องศาเซลเซียส หลังการใช้เร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลเป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.22 การนำตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(NO_3)_2/shell600+Al_2O_3$ กลับมาใช้ใหม่โดยไม่ผ่านและผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการล้างด้วยเมทานอล ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30; ปริมาณ ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่โดยหลังจากโดยภายหลังการเสร็จสิ้นการทำปฏิกิริยาแต่ละครั้งจะทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกโดยการปั่นเหวี่ยง (centrifuge) และเติมเมทา

นอล 14.5 มิลลิลิตร และนำไปใช้ในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันครั้งต่อไป จากรูปที่ 4.22 จะพบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้จำนวน 5 ครั้งพบว่าผลได้ผลเมทิลเอสเทอร์ลดลงเล็กน้อยจาก 99.9 เหลือ 90.6 ได้ฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการล้างเมทานอล 1 ครั้ง โดยภายหลังการเสร็จสิ้นการทำปฏิกิริยาแต่ละครั้งจะทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกโดยการปั่นเหวี่ยง (centrifuge) และล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเมทานอลปริมาตร 14.5 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปกวนเป็นเวลา 10 นาที แล้วแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกโดยการปั่นเหวี่ยงอีกครั้ง เติมเมทานอลแล้วนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยาครั้งต่อไป พบว่าเมื่อนำมาใช้ 5 ครั้ง ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ คือ 96

4.5 การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา

จากตารางที่ 4.14 จะเห็นว่าเมื่อนำ $Zn(NO_3)_2$ /shell600+ Al_2O_3 ที่ผ่านการเผาที่ 500 องศาเซลเซียส มาขึ้นรูปเป็น extrudate ทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ลดลงจาก 98.5 เหลือ 76.5 ทั้งนี้อาจเนื่องจากการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่ผิวและปริมาณตำแหน่งเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงแต่เมื่อเปลี่ยนจากการเติมอะลูมินาเป็นเบนโทไนต์ พบว่าร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ลดลงเหลือ 10 ทั้งนี้เนื่องจากเบนโทไนต์มีธาตุองค์ประกอบออกไซด์หลักเป็น SiO_2 และ Al_2O_3 ซึ่งอาจทำให้เกิดสารประกอบแคลเซียมซิลิเกต ซึ่งมีความเป็นเบสต่ำ จึงทำให้การเร่งปฏิกิริยาลดลง

ตารางที่ 4.14 ผลของการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา ¹	ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	pH			Methyl ester yield ² (wt.%)
		สารละลาย $Zn(NO_3)_2$	สารละลาย $Zn(NO_3)_2$ หลังปรับ pH ด้วย HNO_3	ของผสม $Zn(NO_3)_2$ เปลือกหอย หลังกวน 2 หรือ 4 ชั่วโมง	
$Zn(NO_3)_2$ /shell600+ Al_2O_3	powder	5.7	1.0	12.1	98.5
	extrudate	5.7	1.0	11.2	76.5
$Zn(NO_3)_2$ /shell600+bentonite	extrudate	5.7	1.0	10.5	10.0

¹ตัวเร่งปฏิกิริยาเผาที่ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

²ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพ่นชนิดเบสจากเปลือกหอย ด้วยวิธีการละลาย-การตกตะกอน สำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอล สามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

1) ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เผาเปลือกหอยที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ก่อนนำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานำเปลือกหอยมาละลายในสารละลายกรดของซิงค์ในอัตราที่ปรับความเป็นให้เท่ากับ 1 แล้วกวนผสมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมอะลูมินากวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำไปไซนเคชันเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และนำไปเผาที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 99.9

2) จากการศึกษาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TGA พบว่า $Zn(NO_3)_2/shell600+Al_2O_3$ ที่ไม่ผ่านการเผามีวัฏภาคสารประกอบหลายชนิด ได้แก่ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (14.9%), Al_2O_3 (20%), $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ (28.7%), $Ca(NO_3)_2/Ca(OH)_2$ (17.2%) และ $CaCO_3$ (14%)

3) การเผา $Zn(NO_3)_2/shell600+Al_2O_3$ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไว เช่น CaO ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ ขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส จะทำให้สารประกอบประเภทแคลเซียมที่ว่องไวกลายเป็น $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ซึ่งมีความเป็นเบสต่ำ แต่เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา

4) การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ โดยการล้างด้วยเมทานอล 1 ครั้ง สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้อย่างน้อย 5 ครั้ง โดยที่ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ยังสูงกว่า 96

5) การขึ้นรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น extrudate ขนาด 2x5 มิลลิเมตร จะทำให้ความสามารถในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะนำแคลเซียมจากธรรมชาติชนิดอื่นมาใช้แทนเปลือกหอย
- 2) ควรทดสอบการละลายของแคลเซียมซิงค์เคต
- 3) การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาควรเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน เพื่อให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น

รายการอ้างอิง

- [1] Huaping, Z., Zongbin, W., Yuanxiong, C., Ping, Z., Shijie, D., Xiaphua, L., Zongqiang, M. Preparation of biodiesel catalyzed by solid base of calcium oxide and its refining process. Chinese Journal of catalysis 27(2006): 319-396.
- [2] ธุรกิจพลังงาน, กรม. รายละเอียดแบบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงานเรื่องน้ำมันแก๊สโซฮอล์และไบโอดีเซล. หน้า 45-51 [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.doeb.go.th>.
- [3] โยธิน พรหมบุญแก้ว. การกำจัดกรดไขมันอิสระโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต วิศวกรรมเคมี วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, 2550.
- [4] พิศมัย เจนวนิชปัญจกุลและลลิตา อัดตนโก. รอบรู้เรื่องราวไบโอดีเซล. สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.), 2549.
- [5] ชวลิต งามจรุสศรีวิชัย. เทคโนโลยีและการพัฒนาไบโอดีเซล. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.vcharkarn.com>.
- [6] Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge J.A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. Catalysis Today 106(2005): 190–192.
- [7] Kaita J, Mimura T, Fukuoda N and Hattori Y. Catalysts for transesterification. U.S.Patent 6407269, (1975).
- [8] Sasidharan, M. and Kumar, R. Transesterification over various zeolites under liquid-phase conditions. Journal Molecular of Catalysis A 210(2004): 93-97.
- [9] Einloft, S., Magalhaes, T. O., Donato, A., Dullius, J., Ligabue, R. Biodiesel from Rice Bran Oil: Transesterification by Tin Compounds. Energy Fuels 22(2008): 671-678.
- [10] Furuta, S., Matsuhashi, H. and Arata, K., Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. Biomass Bioenergy 30(2006): 870-877.
- [11] Selahattin Umdü, E., Tuncer, M. and Seker, E. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts. Bioresource Technology 100(2009): 2828-2831.

- [12] Calvin, H., Robert J. Fundamentals of industrial catalytic processes. Weinheim : Wiley-interscience, 1999.
- [13] จตุพร วิทยาศาสตร์ และนุรักษ์ กฤษดาณรงค์. การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- [14] วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. ปฏิกิริยาเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. กรุงเทพฯ: สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2547.
- [15] Ertl, G.; Knözinger, H.; and Weitkamp, J. Preparation of solid catalysts .New York: Wiley- VCH, 1999.
- [16] Ebiura, T., Echizen, T., Ishikawa, T., Murai, T. and Baba, T. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. Applied Catalysis A: General 283(2005): 111–116.
- [17] Xie, W., Huang, X. and Li, H. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. Bioresource Technology 98(2007): 936–939.
- [18] Ngamcharussrivichai, C., Wiwatnimit, W. and Wangnoi, S. Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 276 (2007): 24–33.
- [19] Yan, S, Kim, M. O. Salley, S. and Ng, K.Y.S. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. Applied Catalysis A: General 360 (2009): 163–170.
- [20] Yadav, G.D., and Nair, J.J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. Microporous and Mesoporous Materials 33(1999): 1-48.
- [21] Corma, A., Rodriguez, M., Sanchez, N., Aracil, J. Process for the selective production of monoesters of diols and triols using zeolitic catalysts. Patent WO 9413617, (1994).
- [22] Benbow, J. and Bridgwater, J. Paste flow and extrusion. New York: Oxford University, 1993.
- [23] Banerjee, D., Nagaishi, N. and Yoshida, T. Hydroxyolysis of Alberta coal and petroleum residue using calcium oxide catalyst and toluene additive. Catalysis Today 45(1998): 385-391.

- [24] Jain, D., Khatri, C. and Rani, A. Fly ash supported calcium oxide as recyclable solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction. Fuel Processing Technology, 91(2010): 1015–1021.
- [25] Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G. and Chodorge, J.A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. Catalysis Today 106(2005): 190–192.
- [26] Cho, Y.B., Seo, G. and Chang, D.R. Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors. Fuel Processing Technology 90(2009): 1252-1258.
- [27] Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., Hidaka, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. Fuel 87(2008): 2798-2806.
- [28] Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., Hidaka, J. oxide Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with methanol. Applied Catalysis A: General 334(2008):357-365.
- [29] Kouzu, M., Hidaka, J., Komichi, Y., Nakano, H., Yamamoto, M. A process to transesterify vegetable oil with methanol in the presence of quick lime bit functioning as solid base catalyst. Fuel 88(2009):1983-1990.
- [30] López, M., Granados, Martín Alonso, D., Sádaba, I., Mariscal, R. Ocón, P. Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO. Applied Catalysis B 89(2009): 265-272.
- [31] Ngamcharussrivichai, C., Totarat, P., Bunyakiat, K. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. Applied Catalysis A: General 341(2008):77-85.
- [32] Rubio-Caballero, J.Miguel., Santamara-Gonzalez, J., Merida-Robles, Moreno-Tost, J., Jimenez-Lopez, A., Maireles-Torres., J. Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions. Applied Catalysis B 91(2009): 339-346.

- [33] Zieba, A., Pacula, A., Serwicka, E.M., Drelinkiewicz. Transesterification of triglycerides with methanol over thermally treated $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ salt. Fuel 89(2010): 1961-1972.
- [34] Alba-Rubio, C., Santamaria-Gonzalez, J., Merida-Robles, M., Moreno-Tost, R., Martin-Alonso, David., Jimenez-Lopez, A., Malreles-Torres, P. Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts. Catalysis Today 149 (2010): 281-287.
- [35] Ngamcharussrivichai, C., Nunthasanti, P., Tanachai, S., Bunyakit, K. Biodiesel production through transesterification over natural calciums. Fuel Processing Technology 91(2010): 1409-1415.
- [36] Martin Alonso, D., Vila, F., Mariscal, R., Ojeda, M., Lopez Gramados, M., Santamaria-Gonzalez. Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel. Catalysis Today 87(2010): 287-294.
- [37] Tien-Chih Lin, M., Yousuf, A., Rajan, K., David L,C. Synthesis and characterization of calcium hydroxyzincate using X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy, Scanning force microscopy. Chemistry of Materials 7 (1995):1974-1978.
- [38] Cura, D., Garces, P. and Alcocel. G. Petrographical of calcium aluminate cement mortars scanning electron microscopy and transmitted light microscopy. Cement and Concrete Research 29 (1999): 1881-1885.
- [39] Koga, N. and Yamada, S. Controlled rate thermal decomposition of synthetic bayerite under vacuum. Solid state Ionics 172 (2004): 253-256.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธีพื้นฐานชนิดเบสจากเปลือกหอยโดยวิธีการละลาย-การตกตะกอน โดยชนิดของโลหะที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังในตารางที่ ก1

ตาราง ก1 มวลโมเลกุลของสารประกอบโลหะที่ใช้ในการทดลอง

ชนิดสารประกอบโลหะ	มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)
Al_2O_3	102.96
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297
ZnO	81

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาณสารในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{shell600}+\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยที่น้ำหนักของ ZnO เป็นร้อยละ 30 เมื่อเทียบกับน้ำหนักของ Al_2O_3

ดังนั้นถ้ามีสาร 100 กรัม จะมีจำนวน ZnO เท่ากับ 30 กรัม

$$\text{ถ้ามีสาร } 1 \text{ กรัม จะมีจำนวน } \text{ZnO} \text{ เท่ากับ } \frac{1 \times 30}{100} = 0.3 \text{ กรัม}$$

แสดงว่าถ้าในตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม จะมี Al_2O_3 0.7 กรัม และ ZnO 0.3 กรัม

การคำนวณปริมาณ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

ถ้าในสาร 1 กรัมจะต้องใช้ ZnO 0.3 กรัม ดังนั้นจะต้องคำนวณว่า ZnO 0.3 กรัม จะต้องใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ กี่กรัม

ZnO จำนวน 81 กรัม จะมาจาก $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 297 กรัม

$$\text{ดังนั้นถ้า } \text{ZnO} \text{ จำนวน } 0.3 \text{ กรัม จะต้องใช้ } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ เท่ากับ } \frac{297 \times 0.3}{81} = 1.1 \text{ กรัม}$$

ดังนั้น เปลือกหอยที่ใช้ 1 กรัม ใช้ Al_2O_3 0.7 กรัม และ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.1 กรัม

ภาคผนวก ข

การคำนวณการหาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์และน้ำมันปาล์ม

ตัวอย่างการคำนวณอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันปาล์ม 30 ต่อ 1 เป็นดังนี้

$$\text{น้ำหนักโมลเฉลี่ยของน้ำมันปาล์ม} = 857 \text{ กรัม}$$

$$\text{ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์ม} = 1 \text{ กรัม/มิลลิลิตร}$$

$$\text{น้ำหนักโมลเฉลี่ยของเมทานอล} = 32.04 \text{ กรัม}$$

$$\text{ความหนาแน่นของเมทานอล} = 0.792 \text{ กรัม/มิลลิลิตร}$$

กำหนดใช้น้ำมัน 10 กรัม

$$\text{น้ำมัน 10 กรัม คิดเป็น } \frac{10}{847} = 0.0118 \text{ โมล}$$

ในการทดลองเตรียมน้ำมันเมล็ดในปาล์ม 10 กรัม คิดเป็นปริมาณของเมทานอล 30 เท่าโดยโมลของน้ำมันปาล์ม

$$\text{โมลของเมทานอล } 30 \times 0.0118 = 0.354 \text{ โมล}$$

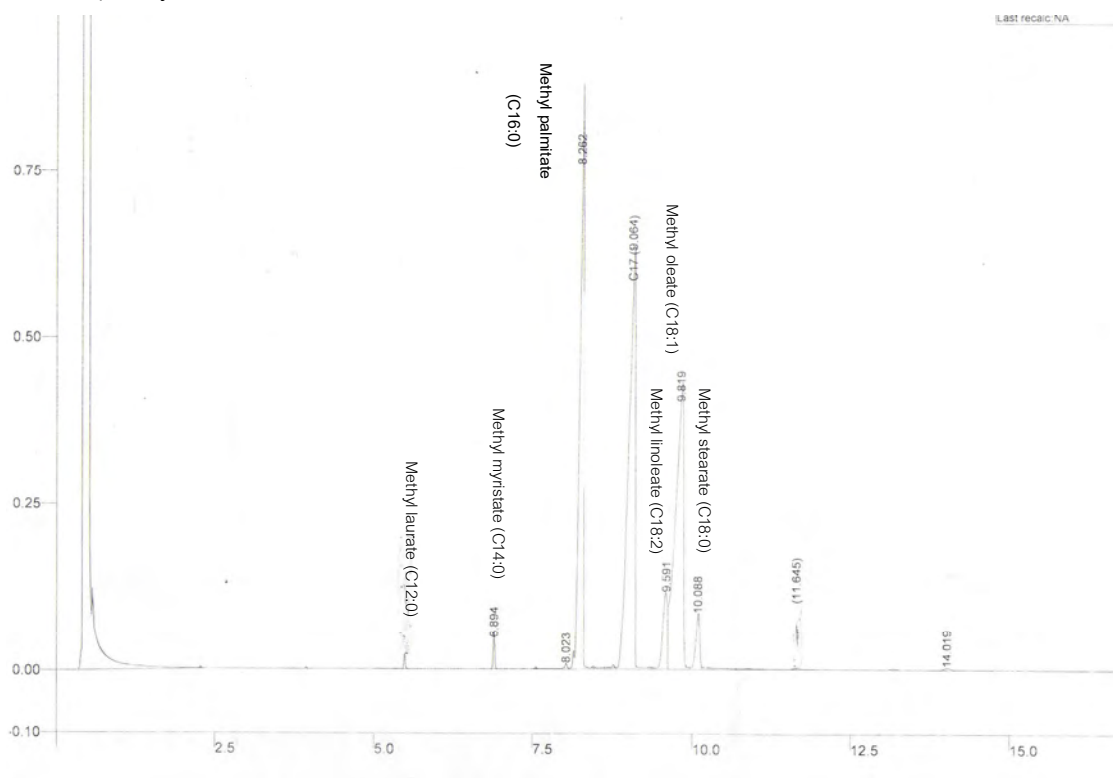
$$\text{คิดเป็นปริมาณเมทานอล } 0.354 \times 32.04 = 11.34 \text{ กรัม}$$

$$\text{ดังนั้น ปริมาตรเมทานอล } \frac{11.34}{0.792} = 14.32 \approx 14.5 \text{ มิลลิลิตร}$$

ภาคผนวก ค

การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14 B SPL แบบ FID Detector โดยใช้คอลัมน์ ชนิด capillary DB-Wax



รูปที่ ค ตัวอย่างโครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(NO_3)_2/shell\ 600+Al_2O_3$ ผ่านการเผาที่ 500 องศาเซลเซียส

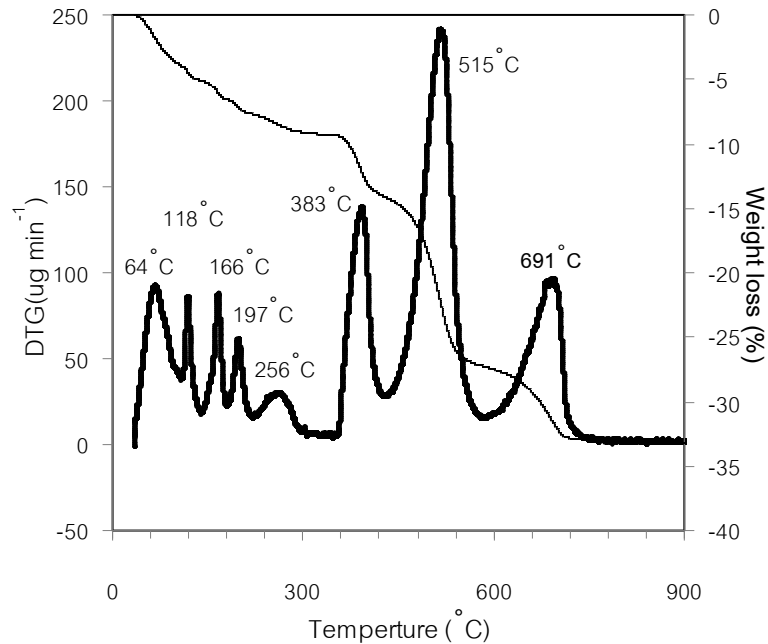
การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ใช้วิธี external standard method สารที่ใช้เป็นสารมาตรฐาน คือ methyl heptadecanoate ($C_{17}H_{34}O_2$ 98.5%, ACROS Organics) โดยมีนอร์มอล เฮปเทน ($n-C_7H_{16}$ 99.8%, Fisher Scientific) เป็นตัวทำละลาย สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$\text{Methyl ester yield (wt.\%)} = \frac{\text{Weight of methyl esters attained by GC}}{\text{Theoretical weight of methyl esters}} \times 100 \quad (\text{ค1})$$

ภาคผนวก ง

การสลายตัวเชิงความร้อนจากเทคนิค TG/DTA

รูปที่ ง โปรไฟล์ TG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(NO_3)_2$ /shell600+ Al_2O_3 ที่ไม่ผ่านการเผา

การคำนวณปริมาณองค์ประกอบใน $Zn(NO_3)_2$ /shell600+ Al_2O_3 ที่ไม่ผ่านการเผา

ตัวอย่าง

การคำนวณปริมาณของ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

น้ำหนักโมเลกุลของ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ = 621 กรัม/โมล

ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 140-220 องศาเซลเซียส = 3

คิดเป็นปริมาณของไนเตรตที่สูญเสียไป = 3/63

= 0.048 โมล

จากปริมาณ (NO_3) 2 โมล ในโมเลกุลของ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 1 โมล

ถ้าปริมาณ (NO_3) 0.048 โมล ในโมเลกุลของ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ $(1 \times 0.048)/2$

= 0.024 โมล

คิดเป็นปริมาณของ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

= 0.024 x 621

= 14.9 กรัม

การคำนวณปริมาณของ $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$\text{น้ำหนักโมเลกุลของ } \text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 308 \text{ กรัม/โมล}$$

$$\text{ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 340-415 องศาเซลเซียส} = 5$$

$$\text{คิดเป็นปริมาณของน้ำที่สูญเสียไป} = 5/18$$

$$= 0.28 \text{ โมล}$$

$$\text{จากปริมาณน้ำ 3 โมล ในโมเลกุลของ } \text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ 1 โมล}$$

$$\text{ถ้าปริมาณน้ำ 0.28 โมล ในโมเลกุลของ } \text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ (0.28x1)/3}$$

$$= 0.093 \text{ โมล}$$

$$\text{คิดเป็นปริมาณของ } \text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.093 \times 308$$

$$= 28.7 \text{ กรัม}$$

การคำนวณปริมาณของ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

$$\text{น้ำหนักโมเลกุลของ } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 164 \text{ กรัม/โมล}$$

$$\text{ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 415-580 องศาเซลเซียส} = 13$$

$$\text{คิดเป็นปริมาณของไนเตรตที่สูญเสียไป} = 13/62$$

$$= 0.21 \text{ โมล}$$

$$\text{จากปริมาณ } (\text{NO}_3) \text{ 2 โมล ในโมเลกุลของ } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ 1 โมล}$$

$$\text{ถ้าปริมาณ } (\text{NO}_3) \text{ 0.21 โมล ในโมเลกุลของ } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ (0.21x1)/2}$$

$$= 0.105 \text{ โมล}$$

$$\text{คิดเป็นปริมาณของ } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 0.105 \times 164$$

$$= 17.2 \text{ กรัม}$$

การคำนวณปริมาณของ CaCO_3

$$\text{น้ำหนักโมเลกุลของ } \text{CaCO}_3 = 100 \text{ กรัม/โมล}$$

$$\text{ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 580-760 องศาเซลเซียส} = 6$$

$$\text{คิดเป็นปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูญเสียไป} = 6/44$$

$$= 0.14 \text{ โมล}$$

$$\text{จากปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ 1 โมล ในโมเลกุลของ } \text{CaCO}_3 \text{ 1 โมล}$$

$$\text{ถ้าปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ 1 โมล ในโมเลกุลของ } \text{CaCO}_3 \text{ (0.14x1)/1}$$

$$= 0.14 \text{ โมล}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นปริมาณของ CaCO}_3 &= 0.14 \times 100 \\ &= 14 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวศัญญา ใจเย็น เกิดวันที่ 29 มีนาคม 2528 ที่จังหวัดปราจีนบุรี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีการศึกษา 2550 และสำเร็จการศึกษาในหลักสูตรวิทยาศาตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553 ผลงานวิจัยนี้ได้นำเสนอที่งานประชุมวิชาการ International conference for a sustainable greater Mekong subregion วันที่ 26-27 สิงหาคม 2553