

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน

PHASE TRANSFER CATALYZED IN BIODIESEL PRODUCTION



T117189

นางสาวชนิกานต์ แซ่ลิ้ม

นางสาวทิตยา ปัญควงฉาน

นายวราคม สุวรรณชัย

เลขที่ 117189
เลขทะเบียน
วันเดือนปี 19 ก.ค. 2554

b.....
i.....

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2553

PHASE TRANSFER CATALYZED IN BIODIESEL PRODUCTION

Miss CHANIKAN SAELIM

Miss TITIYA PANKIVJANA

Mr. WARAKOM SUWANTHAI

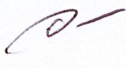
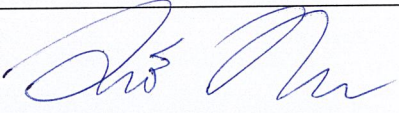

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE
IN INDUSTRIAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2010**

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค
 Biodiesel Production Using Phase Transfer Catalyst

ชื่อนักศึกษา นางสาวชนิกานุจน์ แซ่ลิ้ม
 นางสาวทิตยา ปัญกิจวัฒน์
 นายวราคม สุวรรณรัช

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต
 สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม
 อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้
 เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา
 2553

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.วันฉัตร ชื่นชม	
ดร.มนตรี ทองคำ	
ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค	
ชื่อนักศึกษา	นางสาวชนิกาญจน์	แซ่ลิ้ม
	นางสาวทิตยา	ปัญกิจฉณาม์
	นายวราคม	สุวรรณรัชย์
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต	
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม	
ปีการศึกษา	2553	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล	

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ โพลีแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคชนิดเกลือควอเตอร์นารีแอมโมเนียมโบรไมด์ โดยทำการศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลกระทบต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค นอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคเมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่าเตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์และเตตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ และสภาวะในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ให้ได้ปริมาณมากที่สุดเมื่อใช้โพลีแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 6:1 และปริมาณโพลีแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม ร่วมกับเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ร้อยละ 0.00075 โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม ที่อุณหภูมิ 55-60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที นอกจากนี้แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่าแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ได้ผ่านการแคลไซน์และแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เมื่อใช้และไม่ใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค และเมื่อทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ด้านเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลพบว่า เลขไอโอดีนและค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน

Title	Biodiesel Production Using Phase Transfer Catalyst
Students	Ms. Chanikan Saelim Ms. Titiya Pankivjana Mr. Warakom Suwanthai
Degree	Bachelor of Science
Major	Industrial Chemistry
Academic Year	2010
Advisor	Dr. Amnat Permsubsacul

ABSTRACT

The objectives of this research were to determine the optimum condition for the synthesis of biodiesel via transesterification reaction of palm oil with methanol using KOH as homogeneous catalyst with quaternary ammonium bromide salts as phase transfer catalysts. The variables that affect on the %yield of methyl ester, namely the type of phase transfer catalyst, methanol/oil molar ratio and quantity of phase transfer catalysts were studied. In addition, the effect of phase transfer catalyst when used with heterogeneous catalysts including non-calcined calcium oxide and calcined calcium oxide at 600 and 900 °C were also studied. From the results, hexadecyltrimethylammonium bromide (HMAB) was shown to be more effective than tetraethylammonium bromide (TEAB) and tetrapropylammonium bromide (TPAB). Moreover, the results indicated that when we using KOH catalyst, the highest yield of methyl ester was obtained using methanol/oil molar ratio of 6:1, 1 %w/w of KOH with 0.00075 %mole of HMAB, and at 55-60 °C for 5 minutes. Besides, the results also indicated that calcined calcium oxide at 600 °C was shown to be more effective than non-calcined and calcined calcium oxide at 900 °C when it was used with and without phase transfer catalysts. The properties of biodiesel were tested. It was found that the iodine number and acid value were all in the commercial standard requirements.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดีด้วยความกรุณาจากท่านอาจารย์ที่ปรึกษา ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล ที่ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทาง และตรวจทานแก้ไขโครงการฉบับนี้ ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.วันฉัตร ชื่นชม และ ดร.มนตรี ทองคำ กรรมการสอบโครงการพิเศษ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ ข้อชี้แนะ และตรวจสอบข้อมูลต่างๆ ในโครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความถูกต้อง

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.พัชนี เจริญยิ่ง ที่กรุณาให้ความช่วยเหลือในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่ให้ความรู้ และคำแนะนำ

ขอขอบพระคุณ คุณสุภัทร บานเย็น นักวิทยาศาสตร์ สาขาวิชาเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

ขอขอบพระคุณ คุณกัญญา มงคลโกชนันต์ นักวิทยาศาสตร์ สาขาวิชาเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือในการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อสารได้รับความร้อน

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์และสารเคมี

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์สาร

ขอขอบพระคุณ ครอบครัวอันเป็นที่รักสำหรับกำลังใจที่มีให้เสมอมา

ขอขอบพระคุณ เพื่อนๆ และพี่ ๆ ที่คอยช่วยเหลือและกำลังใจที่มีให้เสมอมา

นางสาวชนิกาญจน์ แซ่ลิ้ม

นางสาวทิตติยา ปัญกิจฉณาณ

นายวรารคม สุวรรณชัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	4
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืช.....	6
2.2 ปฏิกริยาที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ไบโอดีเซล.....	7
2.2.1 การนำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรงและการผสม.....	7
2.2.2 การทำไมโครอิมัลชัน.....	8
2.2.3 การแตกสลายด้วยความร้อน.....	8
2.2.4 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	9
2.2.4.1 การทำปฏิกริยาโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกริยา.....	10
2.2.4.2 การทำปฏิกริยาโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกริยา.....	11
2.2.4.3 การทำปฏิกริยาในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล.....	12
2.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกริยา.....	14
2.4 ตัวเร่งปฏิกริยาถ่ายโอนวัฏภาค.....	17
2.4.1 กลไกของการเร่งปฏิกริยาถ่ายโอนวัฏภาค.....	17
2.4.1.1 การเร่งปฏิกริยาถ่ายโอนวัฏภาคภายใต้สภาวะที่เป็นกลาง.....	17
2.4.1.2 เร่งปฏิกริยาถ่ายโอนวัฏภาคภายใต้สภาวะที่เป็นเบส.....	19
2.4.2 การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกริยาถ่ายโอนวัฏภาค.....	20

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.3 ปัจจัยที่มีผลต่อวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน.....	21
2.5 ผลิตภัณฑ์ร่วมจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	23
2.6 สมบัติทางด้านเชื้อเพลิงที่สำคัญของไบโอดีเซล.....	23
2.6.1 ค่าความร้อน (Heating value).....	23
2.6.2 จุดวาบไฟ (Flash point).....	24
2.6.3 ค่าความหนืด (Viscosity)	24
2.6.4 ค่าความเป็นกรด (Acid value)	24
2.6.5 เลขไอโอดีน (Iodine value)	24
2.7 ประโยชน์ของไบโอดีเซล.....	25
2.8 ผลกระทบของไบโอดีเซลที่มีต่อเครื่องยนต์.....	26
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
บทที่ 3 การดำเนินการ.....	31
3.1 สารเคมี.....	31
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	32
3.3 วิธีการทดลอง.....	33
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์และการวิเคราะห์คุณสมบัติ.....	33
3.3.2 การสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์.....	35
3.3.3 การทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงและโครงสร้างทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์.....	40
3.3.3.1 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด.....	40
3.3.3.2 การวิเคราะห์หาเลขไอโอดีน.....	41
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	43
4.1 การศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	43
4.1.1 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	43
4.1.2 การตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อสารได้รับความร้อน.....	47
4.1.3 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	50

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	52
4.2.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่มีต่อร้อยละ เมทิลเอสเทอร์.....	52
4.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่มีต่อร้อยละผลได้ของ เมทิลเอสเทอร์.....	56
4.2.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่มีผลต่อร้อยละ เมทิลเอสเทอร์.....	59
4.2.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	62
4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีและทดสอบสมบัติของเมทิลเอสเทอร์.....	65
4.3.1 ลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซล โดยใช้เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	65
4.3.2 ลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซล โดยใช้เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	67
4.3.3 ค่าความเป็นกรดและเลขไอโอดีน.....	69
บทที่ 5 การสรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	70
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	70
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	71
เอกสารอ้างอิง.....	72
ภาคผนวก.....	74
ภาคผนวก ก. การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์ (%yield methyl ester) จากไฮโดรเจนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกตรัม	75
ภาคผนวก ข. ลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซล โดยใช้เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์	77
ภาคผนวก ค. ลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซล โดยใช้เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์	97

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 คุณสมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลัก ของน้ำมันพืชต่างๆ.....	7
2.2 สมบัติของไหลภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว.....	12
2.3 แสดงประเภทปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	13
2.4 การเปรียบเทียบปัจจัยต่างๆในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์.....	15
2.5 แสดงคุณสมบัติมาตรฐานของน้ำมันไบโอดีเซล	25
2.6 แสดงการเปรียบเทียบมลพิษในไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซล.....	27
2.7 แสดงการเปรียบเทียบผลการใช้ไบโอดีเซล 100% (B100) และน้ำมันดีเซลซึ่งผสมด้วย ไบโอดีเซล 20% (B20).....	28
3.1 ตัวแปรในการทดสอบผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค ที่มีผลต่อ ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	37
3.2 ตัวแปรในการทดสอบผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ที่มีผลต่อ ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	38
3.3 ตัวแปรในการทดสอบผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่มีผลต่อร้อยละ เมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	38
3.4 ตัวแปรในการทดสอบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....	39
4.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	52
4.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และใช้ HMAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค.....	57
4.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้โพแทสเซียม ไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	60
4.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ร่วมกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....	63
4.5 แสดงหมู่ฟังก์ชันของน้ำมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์ที่การดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆ.....	66

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.6 ค่าความเป็นกรดและเลขไอ โอดีนของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะต่างๆ.....	69

สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์.....	6
2.2 ปฏิกิริยาการแตกสลายด้วยความร้อน.....	8
2.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	9
2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด.....	10
2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส.....	11
2.6 เฟสไดอะแกรมของของไหลเหนือภาวะวิกฤต.....	13
2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์.....	16
2.8 กลไกการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค กรณีที่ Q^+ ละลายในวัฏภาคน้ำ.....	18
2.9 กลไกการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคของเหลว-ของเหลว กรณีที่ Q^+ ไม่ละลายในวัฏภาคน้ำ.....	18
2.10 กลไกการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคของแข็ง-ของเหลว กรณีที่การละลายเป็นเนื้อเดียวกัน.....	19
2.11 กลไกการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคของแข็ง-ของเหลวกรณีที่การละลายไม่เป็นเนื้อเดียวกัน.....	19
3.1 แสดงการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำการแคลไซน์.....	33
3.2 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว (treated-CaO).....	34
3.3 แสดงเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชั่น.....	34
3.4 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	34
3.5 แสดงเครื่องตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อสารได้รับความร้อน (TGA).....	35
3.6 แสดงการตั้งอุปกรณ์รีฟลักซ์.....	35
3.7 แสดงการแยกชั้นของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลในกรวยแยก.....	36
3.8 แสดงการแยกชั้นของเมทิลเอสเทอร์และน้ำกลั่นในกรวยแยก.....	36
3.9 แสดงเมทิลเอสเทอร์.....	37
3.10 แสดงเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	40
3.11 แสดงเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	40

สารบัญญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.1 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน ของแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์.....	44
4.2 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน ของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที.....	45
4.3 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน ของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที.....	46
4.4 เทอร์โมแกรมจาก TGA ของแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์.....	47
4.5 เทอร์โมแกรมจาก TGA ของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการการแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	48
4.6 เทอร์โมแกรมจาก TGA ของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการการแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	49
4.7 ภาพแสดงลักษณะพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	50
4.8 ภาพแสดงลักษณะพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	50
4.9 ภาพแสดงลักษณะพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	51
4.10 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์.....	53
4.11 สูตรโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน (ก) HMAB (ข) TEAB (ค) TPAB.....	54
4.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน.....	55
4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มกับร้อยละผลได้ ของเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ HMAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน.....	58
4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนกับร้อยละผลได้ ของเมทิลเอสเทอร์.....	61
4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยากับร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์.....	64

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.16 สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มจากเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	65
4.17 สเปกตรัมของน้ำมัน ไข โอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล ต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนร้อยละ 0.0025 mole ร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ 1%w/w เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	66
4.18 สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มจากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	67
4.19 สเปกตรัมของน้ำมัน ไข โอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล ต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.0025 mole ร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยา KOH 1%w/w เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	68

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

ในปัจจุบันทั่วโลกประสบปัญหาเกี่ยวกับราคาน้ำมันดิบที่ปรับตัวสูงขึ้นเนื่องจากการใช้งานเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะน้ำมันดีเซล เนื่องจากเครื่องยนต์ดีเซลสามารถประยุกต์ใช้งานได้กว้างขวางกว่าเครื่องยนต์ชนิดอื่นๆ ทั้งในการขับเคลื่อนเครื่องยนต์ขนาดเล็ก เครื่องจักรอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ยวดยานพาหนะต่างๆ [1] ดังนั้นความต้องการในการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลจึงมีปริมาณสูง เฉพาะภายในประเทศกวันละ 50 ล้านลิตร หรือเดือนละ 1,500 ล้านลิตร คิดเป็นสัดส่วนประมาณ 8% ส่งผลให้แหล่งปิโตรเลียมซึ่งเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่อย่างจำกัดอยู่แล้วยังคงลดน้อยลงมากขึ้น กระทรวงพลังงานจึงได้จัดทำแผนการพัฒนาและส่งเสริมการผลิตและการใช้ไบโอดีเซล มีการผลักดันให้เปิดสถานีบริการไบโอดีเซลชุมชน 70 ชุมชน ภายในสิ้นปี 2549 ซึ่งจะมีกำลังผลิตรวม 7,000 – 21,000 ลิตรต่อวัน [2] รวมทั้งการผลิตไบโอดีเซล (ในรูปเมทิลเอสเทอร์) จากน้ำมันปาล์ม โดยไบโอดีเซลมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลหรือเติมเป็นส่วนผสมในดีเซลเพื่อใช้กับเครื่องยนต์ได้โดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ คุณสมบัติที่พิเศษแตกต่างจากน้ำมันดีเซลทั่วไปนั้น คือ การเผาไหม้ที่สะอาดกว่าเชื้อเพลิงที่ได้จากปิโตรเลียมที่ใช้กันอยู่ทั่วไป โดยไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงมีความสะอาดมากกว่า เพราะออกซิเจนในไบโอดีเซลให้การสันดาปที่สมบูรณ์กว่าดีเซลปกติ จึงมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า และเนื่องจากไบโอดีเซลไม่มีกำมะถัน จึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และทำให้รถมีเขม่าคาร์บอนน้อยไม่ก่อให้เกิดการอุดตันของระบบไอเสียช่วยยืดอายุการทำงานของเครื่องยนต์ นอกจากนี้การใช้ไบโอดีเซลไม่ทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศเพิ่มขึ้นและลดการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกด้วย

การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เกิดขึ้นครั้งแรกเมื่อ ดร.รูคอล์ฟ ดีเซล ชาวเยอรมัน ซึ่งเป็นผู้คิดค้นเครื่องยนต์ดีเซลได้สำเร็จ ในปี ค.ศ. 1882 ในขณะนั้นได้ใช้น้ำมันถั่วลิสงเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงในการทดสอบเครื่องยนต์ครั้งนั้น จนประสบความสำเร็จและเป็นต้นแบบของเครื่องยนต์ดีเซล จนถึงปัจจุบัน [3] แต่เนื่องจากในช่วงเวลาดังกล่าวน้ำมันจากปิโตรเลียมมีราคาถูกและหาได้ง่าย น้ำมันพืชจึงไม่เป็นที่ยอมรับเพราะมีราคาแพงกว่าน้ำมันปิโตรเลียม นอกจากนี้การใช้น้ำมันพืชยังประสบปัญหาเรื่องการที่น้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้หัวฉีดน้ำมันฉีดน้ำมันให้เป็นฝอยได้ยาก เกิดเป็นอุปสรรคต่อการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิงเข้าสู่ห้องเผาไหม้และเกิดการสันดาปไม่สมบูรณ์ อีกทั้งน้ำมันพืชมีคุณสมบัติที่ระเหยตัวกลายเป็นไอน้ำน้อยและช้ามากยังทำให้เกิดการจุดระเบิดได้ยาก

ส่งผลให้เครื่องยนต์ติดยากและหลงเหลือคราบเขม่าเกาะที่หัวฉีด ผ่นังลูกสูบ แหวน และวาล์ว จากคุณสมบัติที่น้ำมันพีชมีความหนืดสูงและระเหยได้ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลนี้ ทำให้เกิดความยุ่งยากเมื่อใช้น้ำมันพีชล้วนๆ โดยตรงในเครื่องยนต์ [4] จนกระทั่งปัจจุบันทั่วโลกประสบปัญหาด้านราคาน้ำมันปิโตรเลียมที่สูงขึ้นนับตั้งแต่วิกฤตน้ำมันในปี ค.ศ. 1973 เป็นต้นมา ประกอบกับได้มีการพัฒนาและผลิตน้ำมันพีชในรูปแบบไบโอดีเซลเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการใช้งานกับเครื่องยนต์มากขึ้น ไบโอดีเซลจึงเป็นที่ยอมรับและได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง

การพัฒนาไบโอดีเซลสามารถพบได้ใน 28 ประเทศ โดยมีประเทศเยอรมันและฝรั่งเศสเป็นประเทศสำคัญในการผลิตไบโอดีเซลของโลก ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1997 ประเทศญี่ปุ่นได้เริ่มทำไบโอดีเซลขึ้นในกรุงโตเกียวโดยตั้งเป้าว่าจะผลิตไบโอดีเซลให้ถึงระดับการค้า โดยปัจจุบันรถที่ใช้วิ่งใน 220 จังหวัดนั้นจะใช้น้ำมันไบโอดีเซลคิดเป็นร้อยละ 100 และมีการทดลองต่อเนื่องโดยให้รถประจำทางใน 81 จังหวัดใช้ไบโอดีเซลในลักษณะการผสมระหว่างไบโอดีเซลร้อยละ 20 และน้ำมันดีเซลร้อยละ 80 [5]

โดยทั่วไปแล้วไบโอดีเซลจะผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แต่ปัญหาที่พบคือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่เป็นปฏิกิริยาเนื้อเดียว ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าในปฏิกิริยาขั้นเริ่มต้นและขั้นสุดท้าย โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าในขั้นเริ่มต้นเนื่องจากธรรมชาติของสารตั้งต้นที่ไม่สามารถผสมเข้ากันได้ ส่วนอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าของขั้นสุดท้าย เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาถูกสกัดออกไปโดยกลีเซอรอลและถูกแยกออกจากสารตั้งต้น ทำให้ปฏิกิริยาหยุดหรือช้าลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณของการสัมผัสหรือการละลายของเมทานอล/กลีเซอรอลที่มีขี้ผึ้งและวัฏภาคน้ำมันซึ่งไม่มีขี้ผึ้งมีผลอย่างมากต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยการถ่ายโอนมวลระหว่างวัฏภาคอินทรีย์สองวัฏภาคจะเป็นส่วนวิกฤตในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

เนื่องจากอัตราการเกิดที่ช้าของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันส่วนใหญ่มีสาเหตุจากการถ่ายโอนมวลที่ช้าระหว่างเมทานอล/กลีเซอรอลที่มีขี้ผึ้งและวัฏภาคน้ำมันซึ่งไม่มีขี้ผึ้ง และเพื่อที่จะเพิ่มการสัมผัสระหว่างสองวัฏภาค การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคจึงเป็นการแก้ไขการถ่ายโอนมวลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่เหมาะสมจะส่งเสริมการถ่ายโอนสปีชีส์ระหว่างวัฏภาค ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารที่ใช้ทำปฏิกิริยาในสองวัฏภาคที่ไม่สามารถผสมเข้ากันได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่ใช้ทั่วไป ได้แก่ ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมเกลือฟอสฟอเนียม คราวนีย์เทอร์ และคริปเตต เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีแบบดั้งเดิม พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคมีข้อดีหลายประการ เช่น ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายอะโพรติกที่มีราคาแพง สามารถเพิ่มปริมาณการผลิตได้ง่ายกว่า และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นกว่า [6]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายที่จะศึกษาสภาวะที่ดีที่สุดของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มกับเมทานอลผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้เฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ เตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ และเตตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อทำการศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลกระทบต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ได้แก่ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคเมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์ จากนั้นทำการทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงและโครงสร้างทางเคมีของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

- 1) เพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ ได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ ตามลำดับ
- 2) เพื่อศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลกระทบต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ได้แก่ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค และศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคเมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์

1.3 ขอบเขตการวิจัย

- 1) ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน รวมถึงหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ โพลีเอทิลีนไดออกไซด์ โดยตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่
 1. ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ใช้ คือ เฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ เตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ และเตตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์
 2. อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืช ช่วงที่ทำการศึกษาคือ 4:1, 6:1, 8:1 และ 10:1
 3. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน ช่วงที่ทำการศึกษาคือ ร้อยละ 0.00025, 0.0005, 0.00075, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005 โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันพืช
- 2) ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน เมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวีริฟิกันต์ และศึกษาอิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาวีริฟิกันต์ที่ใช้ คือ แคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 และ 900 องศาเซลเซียส
- 3) ศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวีริฟิกันต์ ได้แก่
 1. องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD)
 2. ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)
 3. การตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อสารได้รับความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA)
- 4) ทดสอบสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงของไบโอดีเซล ได้แก่ เลขไอโอดีนและค่าความเป็นกรด
- 5) ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของไบโอดีเซล โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR) และเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrophotometer, FT-NMR)

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

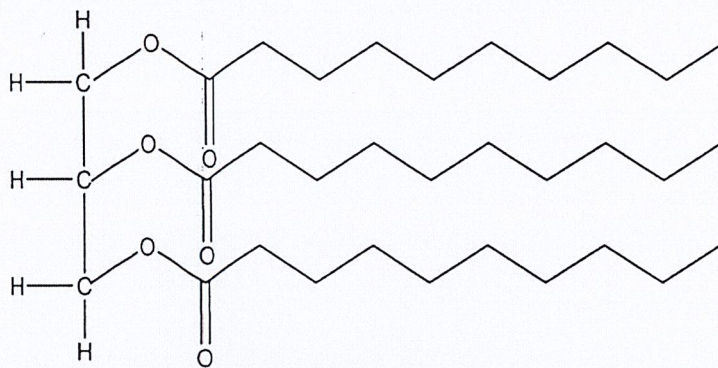
- 1) ทราบถึงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนประเภทควอเตอร์นารีแอมโมเนียม ที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน เพื่อให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเกิดด้วยอัตราเร็วที่สูงขึ้นและได้ไบโอดีเซลที่มีร้อยละของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด
- 2) ทราบถึงประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งชนิดที่เหมาะสมในการใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน เพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่มีร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืช

โดยทั่วไปแล้วน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ทุกชนิดเป็นสารประกอบประเภทไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับกรดไขมันที่มีคาร์บอนอะตอมตั้งแต่ 10 ถึง 30 ตัว น้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์มีกรดไขมันชนิดต่างๆ กันเป็นองค์ประกอบ โดยที่มีปริมาณของกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างถึงร้อยละ 94-96 ของน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้คุณสมบัติของน้ำมันแต่ละชนิดทั้งทางเคมีและกายภาพ แตกต่างกันไปตามคุณสมบัติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์

น้ำมันพืชเป็นสารประกอบประเภทเอสเทอร์มีส่วนประกอบของไตรกลีเซอไรด์ประมาณร้อยละ 98 ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกลีเซอรอลและกรดไขมันอิสระส่วนประกอบที่เหลือจะเป็นส่วนของไดกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระ ซึ่งส่วนใหญ่มีคาร์บอนในกรดไขมันระหว่าง 12 ถึง 18 ตัว จากตารางที่ 2.1 แสดงให้เห็นถึงปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวในน้ำมันพืชแต่ละชนิดที่แตกต่างกัน โดยน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิ่มตัวในปริมาณที่สูงจะมีค่าไอโอดีนต่ำและมีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่ลดลงหรือกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงขึ้นไปจะมีค่าไอโอดีนสูงขึ้นไปตามลำดับ น้ำมันพืชเป็นสารที่ไม่อยู่ตัวเมื่อสัมผัสกับอากาศจะถูกออกซิไดส์ได้ง่ายและเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์แล้วน้ำมันจะมีสภาพเป็นสารเหนียวข้น โดยทั่วไปค่าเลขไอโอดีนของน้ำมันพืชจะเป็นดัชนีบอกถึงปริมาณ

กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีอยู่ในน้ำมันนั้นๆ ซึ่งบอกถึงความยากง่ายของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันด้วย ถ้าน้ำมันมีค่าเลขไอโอดีนสูงจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันง่าย ดังนั้นควรเลือกใช้น้ำมันพืชที่มีค่าเลขไอโอดีนต่ำเป็นเชื้อเพลิง เพราะจะป้องกันการเกิดสารเหนียวที่เกิดเนื่องจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันในเครื่องยนต์ในเบื้องต้น

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลัก ของน้ำมันพืชต่างๆ [7]

น้ำมันชนิดดิบ	ค่าไอโอดีน	องค์ประกอบกรดไขมันหลัก						
		C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
น้ำมันปาล์ม	14.1-21.0	ND-0.5	0.5-2.0	39.3-47.5	3.5-6.0	36.0-44.0	9.0-12.0	ND-0.5
น้ำมันปาล์มโอสติน	>56	0.1-0.5	0.5-1.5	38.0-43.5	3.5-5.0	39.8-46.0	10.0-13.5	ND-0.6
น้ำมันปาล์มสเตียรีน	<48	0.1-0.5	1.0-2.0	48.0-74.0	3.9-6.0	15.5-36.0	3.0-10.0	0.5
น้ำมันเมล็ดในปาล์ม	50.0-55.0	45.0-55.0	14.0-18.0	6.5-10.0	1.0-3.0	12.0-19.0	1.0-3.5	ND-0.2
น้ำมันมะพร้าว	6.3-10.6	45.1-53.2	16.8-21.0	7.5-10.2	2.0-4.0	5.0-10.0	1.0-2.5	ND
น้ำมันถั่วลิสง	86-107	ND-0.1	ND-0.1	8.0-14.0	1.0-4.5	35.0-67.0	13.0-43.0	ND-0.3
น้ำมันเมล็ดสบู่ดำ	101	ND	ND	14.9	6	41.2	37.4	ND
น้ำมันเมล็ดเรป	94-120	ND	ND-0.2	1.5-6.0	0.5-3.1	8.0-60.0	11.0-23.0	5.0-13.0
น้ำมันถั่วเหลือง	124-139	ND-0.1	ND-0.2	8.0-13.5	2.0-5.4	17.7-28.0	49.8-59.0	5.0-11.0

หมายเหตุ ND: ไม่พบ

2.2 ปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

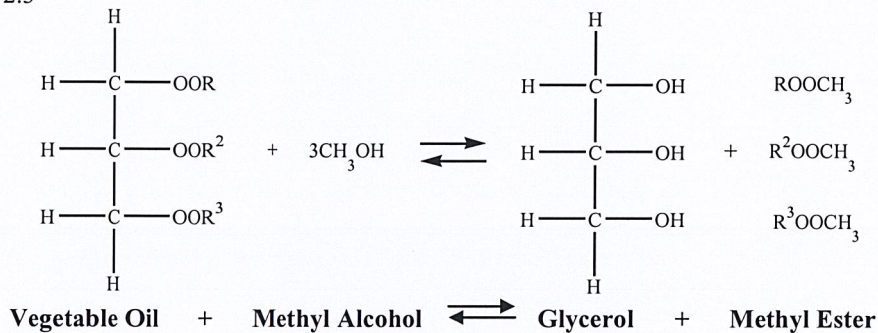
ไบโอดีเซลที่สามารถทดแทนน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม สามารถเตรียมได้ 4 วิธี [5]

2.2.1 การนำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรงและการผสม (Direct use and Blending)

ไบโอดีเซลประเภทนี้เกิดจากการผสมกันระหว่างน้ำมันพืชและน้ำมันปิโตรเลียม เพื่อลดความหนืดของน้ำมันพืชโดยตรง โดยไม่ต้องเตรียมสารเคมีอื่นเพื่อการเปลี่ยนแปลง แต่ถ้าผสมมากเกินไป อาจเกิดผลกระทบต่อเครื่องยนต์ในระยะยาว เพราะน้ำมันพืชมีส่วนประกอบของไขมันอิสระนำไปสู่

2.2.4 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

ปฏิกริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเป็นกรดเบส หรือ ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยา เพื่อเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืชจากโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมันสายยาวสามสาย ซึ่งถูกเชื่อมด้วยพันธะเอสเทอร์เข้ากับโมเลกุลของกลีเซอรอล 1 โมเลกุล โดยกรดไขมันนี้แตกต่างกันเนื่องมาจากความยาวของสายโซ่คาร์บอนตำแหน่งของพันธะคู่ในสายโซ่น้ำมันพืชจะถูกเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีไปเป็นโมโนอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันสายยาว (ไบโอดีเซล) และได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงซึ่งสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอางค์ได้ ตัวอย่างปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันกับเมทิลแอลกอฮอล์เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์ ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

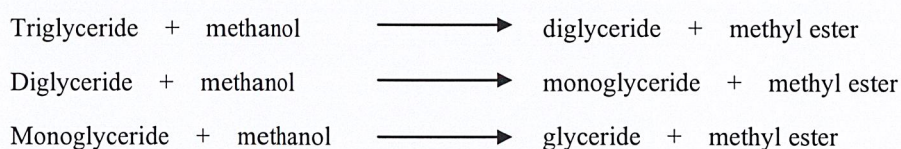
ในทางปริมาณสารสัมพันธ์ 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ต้องการ 3 โมลของแอลกอฮอล์ในการเกิดปฏิกริยา แต่หากใช้อัตราส่วน โมลที่สูงกว่าจะได้ผลิตภัณฑ์เอสเทอร์มากขึ้น จากปฏิกริยานี้จะเห็นว่าปฏิกริยาสามารถย้อนกลับได้ การใช้แอลกอฮอล์ซึ่งก็คือ เมทานอลในปริมาณมากเกินไปจะช่วยให้ปฏิกริยาดำเนินไปข้างหน้าทางผลิตภัณฑ์ได้ดี ทำให้ได้ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้นด้วย ซึ่งเอสเทอร์ที่ได้จะมีสมบัติใกล้เคียงกับ ไบโอดีเซล

ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นกระบวนการที่นิยมมาก เพราะวิธีไมโครอิมัลชันและวิธีการผสมน้ำมันด้วยตัวทำละลาย มักเกิดปัญหาในเรื่องประสิทธิภาพของเครื่องยนต์และเกิดการบวมคาร์บอน ส่วนวิธีไพโรไลซิสนั้นจะผลิตก๊าซโซลีนออกมามากกว่าไบโอดีเซล นอกจากนี้ ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันยังให้ผลิตภัณฑ์ร่วมที่มีประโยชน์ทางการค้า คือ กลีเซอรอล

ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกริยาแบบผันกลับได้ แต่สามารถเร่งปฏิกริยาให้ไปข้างหน้าทางผลิตภัณฑ์ได้เร็วขึ้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาและใช้แอลกอฮอล์ในปริมาณมากเกินไป โดยแอลกอฮอล์ที่ใช้ในปฏิกริยาส่วนมากมักใช้เมทานอลหรือเอทานอลเป็นตัวทำปฏิกริยา เนื่องจากมีราคาถูก ง่าย เป็นโมเลกุลที่มีขั้วขนาดเล็กจึงสามารถเข้าทำปฏิกริยาได้อย่างรวดเร็ว แต่ปฏิกริยานี้ต้องไม่

มีน้ำเข้ามาเกี่ยวข้อง เพราะน้ำจะไปทำให้เกิดปฏิกิริยาสaponification ทำให้ประสิทธิภาพการผลิตเอสเทอร์ลดลงและการแยกเอสเทอร์ออกจากกลีเซอรอลทำได้ยากมากขึ้น ดังนั้นการเตรียมค่าในปฏิกิริยาจะใช้วิธีละลายค่าในเมทานอลแทนน้ำ

กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันมีลำดับ 3 ขั้นตอนเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ คือ ขั้นแรกจะเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นไดกลีเซอไรด์ ตามด้วยเปลี่ยนไดกลีเซอไรด์เป็นโมโนกลีเซอไรด์และเปลี่ยนโมโนกลีเซอไรด์เป็นกลีเซอรอลและได้เอสเทอร์ 3 โมล ในขั้นนี้คุณสมบัติของเอสเทอร์จะคล้ายน้ำมันดีเซล แสดงขั้นตอนได้ดังนี้

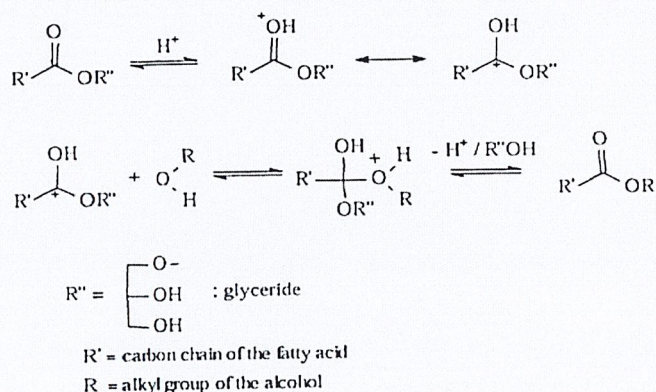


โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่

2.2.4.1 การทำปฏิกิริยาโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยกรดบรอนสเตด (Bronsted) เช่น กรดซัลโฟนิก กรดซัลฟิวริก เป็นต้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ก่อนข้างสูง แต่เกิดปฏิกิริยาช้ามากโดยต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลามากกว่า 3 ชั่วโมง เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ [9]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้กรดบรอนสเตด (Bronsted) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากโปรตอนไปโปรโตเนตที่หมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ทำให้เกิดคาร์โบแคทไอออน หลังจากนั้นจึงเกิดการชนด้วยนิวคลีโอไฟล์ของแอลกอฮอล์ เกิดสารมัธยันต์ลักษณะเป็นเตตระฮีดรอล โดยสารมัธยันต์นี้จะปลดปล่อยกลีเซอรอลออกมาทำให้เกิดเอสเทอร์ใหม่และตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ดังแสดงในรูป

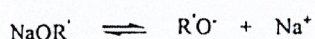
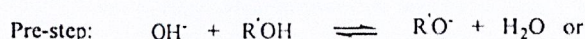


รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด

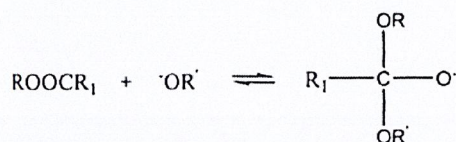
2.2.4.2 การทำปฏิกิริยาโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การทำปฏิกิริยาโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดเร็วกว่าใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อาจเกิดปฏิกิริยาสaponนิฟิเคชันร่วมด้วยทำให้ความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ที่ได้ลดลง

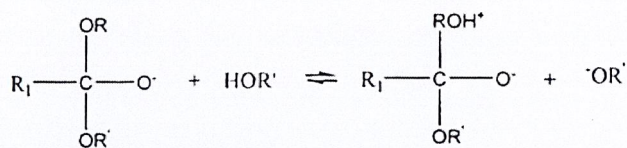
กลไกปฏิกิริยาเริ่มจากขั้นแรกแอลกอฮอล์ไอออนจะเข้าชนที่ตำแหน่งคาร์บอนิลของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งทำให้เกิดสารมัธยันต์ลักษณะเป็นเตตระไฮดรอล ขั้นที่สองเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารมัธยันต์กับแอลกอฮอล์ทำให้เกิดแอลกอฮอล์ไอออนและขั้นสุดท้ายเกิดการกำจัดเรียงตัวใหม่ของสารมัธยันต์เกิดเป็นเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์ ดังแสดงในรูป



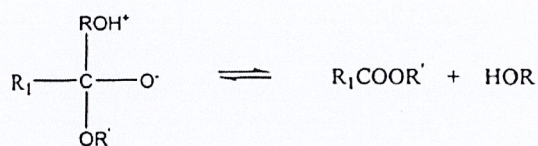
Step1.



Step2.



Step3.



Where R-OH diglyceride, R₁ long chain alkyl group and R' short alkyl group

รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส

ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสจะให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์สูง โดยใช้เวลาที่สั้นแต่ปฏิกิริยานี้มีข้อเสียคือ สิ้นเปลืองพลังงานในการเกิดปฏิกิริยามาก การนำกลีเซอรอลกลับมาใช้ใหม่ทำได้ยากต้องกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยากรดและเบสออก

จากผลิตภัณฑ์ น้ำเสียที่มีเบสต้องผ่านกระบวนการบำบัดก่อนปล่อยทิ้ง กรดไขมันและน้ำจะรบกวนการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน [10]

2.2.4.3 การทำปฏิกิริยาในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล [11]

การทำปฏิกิริยาในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลเป็นวิธีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะที่สภาวะนี้ต้องใช้อุณหภูมิสูง ทำให้พันธะไฮโดรเจนของเมทานอลอ่อนลงและสภาพขั้วของเมทานอลลดลง ทำให้เมทานอลกับน้ำมันพืชสามารถรวมเป็นเฟสเดียวกันได้

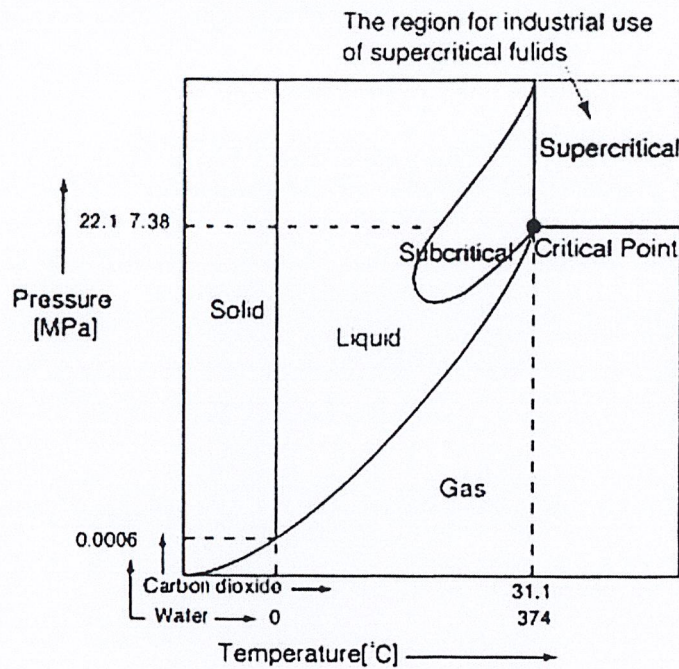
ตารางที่ 2.2 สมบัติของไหลภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว

สถานะของของไหล	ความหนาแน่น (g/cm ³)	Diffusivity (cm ³ /sec)	ความหนืด (g/cm.sec)
แก๊ส P = 1 atm, T = 15-30 °C	(0.6 - 2) x 10 ³	0.1 - 0.4	(1 - 3) x 10 ⁻⁴
ของเหลว P = 1 atm, T = 15-30 °C	0.6 - 1.6	(0.2 - 2) x 10 ⁻⁵	(0.2 - 3) x 10 ⁻²
เหนือภาวะวิกฤต P = P _c , T = T _c	0.2 - 0.5	0.7 x 10 ⁻³	(1 - 3) x 10 ⁻⁴
P = 4P _c , T = T _c	0.4 - 0.9	0.2 x 10 ⁻³	(3 - 9) x 10 ⁻⁴

ของไหลเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical fluids, SCF)

ของไหลเหนือภาวะวิกฤต หมายถึง สารใดๆ ในสภาวะซึ่งจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือเป็นของเหลว เมื่อพิจารณาถึงแก๊สที่สามารถเปลี่ยนเป็นของเหลวได้มีอยู่ 2 วิธี โดยการลดอุณหภูมิหรือการเพิ่มความดัน เพื่อลดพลังงานจลน์ทำให้ระยะระหว่างโมเลกุลลดลงเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดๆ หนึ่งโมเลกุลของแก๊สจะมีพลังงานจลน์มาก ถึงแม้จะให้ความดันเท่าไรก็ไม่สามารถทำให้แก๊สเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ อุณหภูมิสูงสุดที่แก๊สยังสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต ความดันที่จุดๆ นี้ เรียกว่า ความดันวิกฤต เพราะฉะนั้นจุดวิกฤตคือ จุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิวิกฤตและมีความดันเท่ากับความดันวิกฤต

ที่อุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิวิกฤต และความดันมากกว่าความดันวิกฤต เรียกว่า สภาวะเหนือวิกฤต โดยสารที่อยู่ในสภาวะนี้จะจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือเป็นของเหลว



รูปที่ 2.6 เฟสไดอะแกรมของของไหลเหนือภาวะวิกฤต

ของไหลเหนือภาวะวิกฤตมีคุณสมบัติอยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลว จากตารางที่ 2.2 พบว่าความหนาแน่นของของไหลเหนือภาวะวิกฤตมีค่าใกล้เคียงกับของเหลว เมื่อนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย โมเลกุลของสารที่ต้องการละลายจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เกิดอันตรกิริยากันเกิดการละลายได้ดี ขณะเดียวกันของไหลเหนือภาวะวิกฤตมีความหนืดและการแพร่กระจายใกล้เคียงกับแก๊ส ทำให้สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลายได้ดีและด้วยสมบัติเหล่านี้จึงนำของไหลเหนือภาวะวิกฤตมาใช้เป็นตัวทำละลาย

ตารางที่ 2.3 แสดงประเภทปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน [12]

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน		
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันมีตัวเร่งปฏิกิริยา		ภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล
กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
- ทำปฏิกิริยา 1 - 45 ชั่วโมง	- ทำปฏิกิริยา 1 - 8 ชั่วโมง - เกิดปฏิกิริยาสปอนนิฟิเคชัน	- ทำปฏิกิริยา 2 - 4 ชั่วโมง - ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง

2.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา [13]

การเร่งปฏิกิริยาสามารถแยกออกได้เป็น 2 แบบ คือ 1) การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในเฟสเดียวกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่มักเป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วย 2) การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีเฟสต่างกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็งและสารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือของเหลว

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มี 2 ประเภทคือ

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์และปฏิกิริยาในสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่ก็มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสียสภาพในสถานะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง
- 2) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งแบบวิวิธพันธุ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลายๆ อย่าง เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

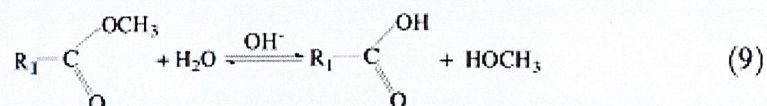
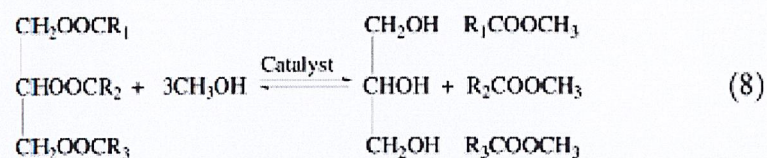
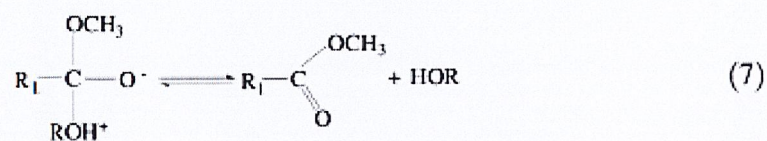
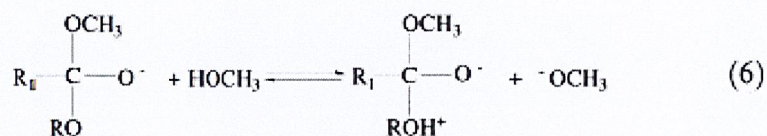
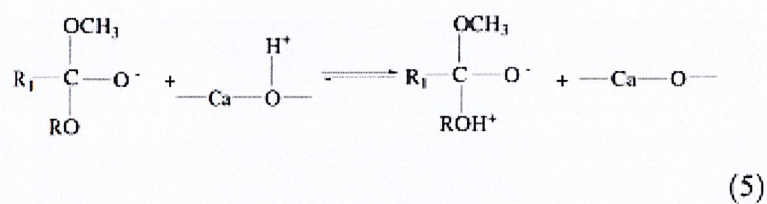
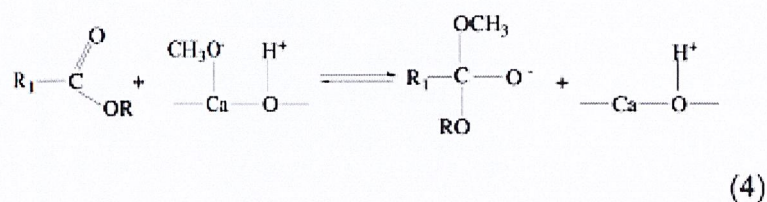
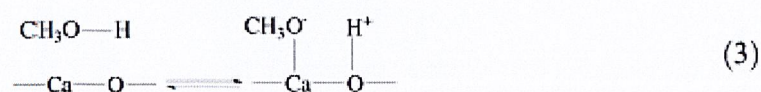
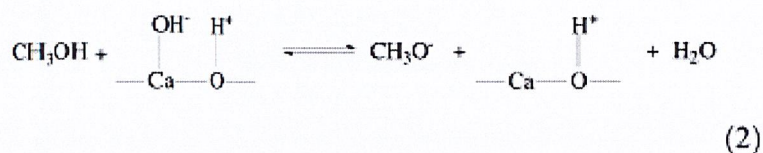
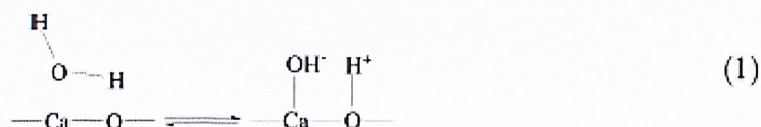
ตารางที่ 2.5 เป็นการเปรียบเทียบสมบัติและปัจจัยต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธุ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูงและสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า อีกทั้งสภาวะการทดลองที่ใช้ไม่รุนแรงสามารถศึกษากลไกของปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีต่างๆ และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน แต่มีข้อเสียคือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก วิธีการที่ใช้ส่วนใหญ่คือการกลั่นหรือการสกัดด้วยตัวทำละลายและการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยากกว่าและอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์นั้นสั้นกว่า

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิ และ/หรือ ความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานและอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า

ตารางที่ 2.4 การเปรียบเทียบปัจจัยต่างๆ ในการเร่งปฏิบัติการแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์

ปัจจัยหรือตัวแปรที่สนใจ	การเร่งปฏิบัติการแบบเอกพันธุ์	การเร่งปฏิบัติการแบบวิวิธพันธุ์
กัมมันตภาพเมื่อเทียบปริมาณโลหะที่เท่ากัน	สูง	แปรค่าได้
สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา	สูง	แปรค่าได้
สถานะของปฏิกิริยา	ไม่รุนแรง	รุนแรง
อายุการใช้งานของตัวเร่ง	แปรค่าได้	นาน
ความไวของตัวเร่งต่อการเกิดพอยซัน	ต่ำ	สูง
ปัญหาจากการแพร่	ไม่มี	อาจมีผล
การนำตัวเร่งกลับมาใช้งาน	แพง	ทำได้
การปรับสมบัติเชิงโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเปลี่ยนอะตอมที่เป็นองค์ประกอบ	อาจทำได้	สามารถทำได้

สำหรับแคลเซียมออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน กลไกการเร่งปฏิกิริยาเป็นดังรูปที่ 2.8 [8, 9]



รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ [8, 9]

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน [14]

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนเป็นวิธีการที่รู้จักอย่างกว้างขวาง ในการช่วยให้ปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นที่มีสมบัติเป็นไลโปฟิลิกและไฮโดรฟิลิกสามารถเกิดได้ การที่ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว จะต้องทำให้สารตั้งต้นที่ไม่สามารถผสมให้เข้ากันได้ กลายเป็นสามารถผสมเข้ากันได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะเข้าไปเพิ่มประสิทธิภาพของแอนไอออนในการเข้าทำปฏิกิริยา

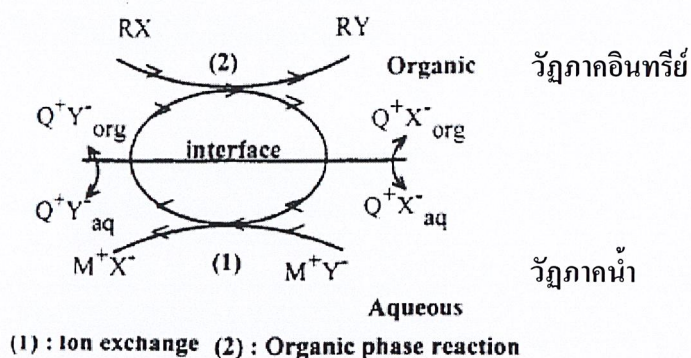
2.4.1 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน

2.4.1.1 การเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนภายใต้สภาวะที่เป็นกลาง

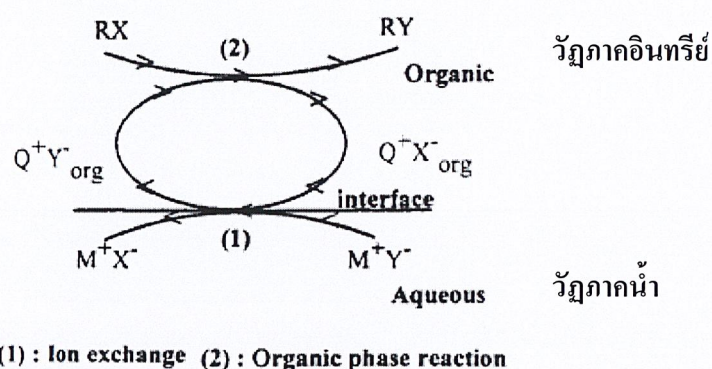
ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Q^+X^-) ทำหน้าที่เป็นสื่อ นำเพื่อที่จะถ่ายโอนแอนไอออน (Y^-) ของเกลือโลหะ (M^+Y^-) จากวัฏภาคน้ำหรือของแข็งไปสู่วัฏภาคอินทรีย์ โดยทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นอินทรีย์ RX ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ RY โดยการเกิดขึ้นใหม่ของ Q^+X^- สามารถดำเนินไปอย่างต่อเนื่องเป็นวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน

1.) การเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนของเหลว-ของเหลว

สำหรับวัฏจักรการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนของเหลว-ของเหลวจะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ภายใต้สภาวะที่เป็นกลาง (รูปที่ 2.8) แสดงวัฏจักรการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน สำหรับกรณีที่มีการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนถูกแบ่งเป็นวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำ โดยเกลือควอเตอร์นารี (Q^+X^-) ต้องละลายในวัฏภาคน้ำเพื่อรับนิวคลีโอไฟล์จากวัฏภาคน้ำและถ่ายโอน Q^+Y^- ไปสู่วัฏภาคอินทรีย์ซึ่งเป็นวัฏภาคที่เกิดปฏิกิริยา ขั้นตอนการแลกเปลี่ยนแอนไอออนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนและนิวคลีโอไฟล์เกิดขึ้นในวัฏภาคน้ำ จากนั้นจึงถ่ายโอนตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนกับคู่แอนไอออนที่ว่องไวไปสู่วัฏภาคอินทรีย์และเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามกลไกของ Brandstorm-Montanari (รูปที่ 2.9) ไม่จำเป็นต้องมีการแตกตัวของสารประกอบควอเตอร์นารีแอมโมเนียมในวัฏภาคน้ำ เกลือควอเตอร์นารีอาจมีความเป็นไลโปฟิลิกมากกว่าที่จะละลายในวัฏภาคน้ำและทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ดี ในกรณีนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะอยู่เฉพาะในวัฏภาคอินทรีย์ และเกิดการแลกเปลี่ยนแอนไอออนที่บริเวณพื้นผิวสัมผัส



รูปที่ 2.8 กลไกการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนไอออนในวัฏภาค กรณีที่ Q^+ ละลายในวัฏภาคน้ำ



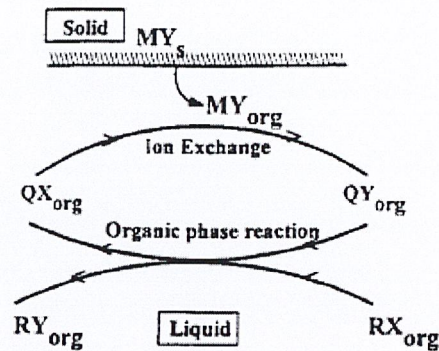
รูปที่ 2.9 กลไกการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนไอออนวัฏภาคของเหลว-ของเหลว กรณีที่ Q^+ ไม่ละลายในวัฏภาคน้ำ

2.) การเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคของแข็ง-ของเหลว

สำหรับปฏิกิริยาการแทนที่ในระบบของแข็ง-ของเหลว สารประกอบควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (Q^+X^-) จะเข้าไปใกล้พื้นผิวของของแข็งและแลกเปลี่ยนไอออนกับเกลืออนินทรีย์ไอโพล์ (MY) ที่เป็นของแข็ง บริเวณพื้นผิวสัมผัสของของแข็ง ไปเป็น Q^+Y^- จากนั้น Q^+Y^- จะทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น RX ในชั้นอินทรีย์ ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นในวัฏภาคอินทรีย์เท่านั้น ซึ่งขึ้นอยู่กับตำแหน่งและกลไกของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนและความสามารถในการละลายของของแข็งในวัฏภาคอินทรีย์ กลไกทั่วไปสำหรับการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคของแข็ง-ของเหลว คือ กลไกการละลายเป็นเนื้อเดียวกันและไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

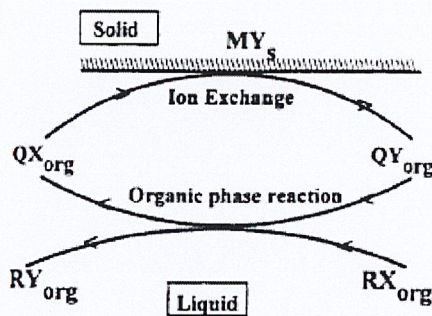
2.1) การละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous solubilization) ต้องการของแข็งอนินทรีย์ไอโพล์ที่มีความสามารถในการละลายในวัฏภาคอินทรีย์และการละลายของเกลืออนินทรีย์ในวัฏภาคอินทรีย์แล้วจึงเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนของสารประกอบควอเทอร์นารีแอมโมเนียมกับ MY ที่ละลายในวัฏภาคของเหลวโดยตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคไม่มีอันตรกิริยากับพื้นผิวของของแข็ง โดยตรง แต่จะแลกเปลี่ยน

เปลี่ยนแอนไอออนกับ M^+Y^- ที่ละลายในวัฏภาคอินทรีย์ จากนั้นจึงถ่ายโอน Y^- ไปสู่วัฏภาคอินทรีย์ในรูปของ Q^+Y^- ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 กลไกการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคของแข็ง-ของเหลว กรณีที่การละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

2.2) การละลายไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous solubilization) เกิดขึ้นโดยการถ่ายโอนแอนไอออนนิวคลีโอไฟล์จากพื้นผิวของแลตทิซผลึกของของแข็งไปสู่วัฏภาคอินทรีย์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค สารประกอบควอเทอร์นารีแอมโมเนียมจะทำปฏิกิริยากับของแข็งบริเวณพื้นผิว โดยจับคู่กับแอนไอออนนิวคลีโอไฟล์ Y^- และถ่ายโอนไปสู่วัฏภาคอินทรีย์ในรูปของ Q^+Y^- จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาอินทรีย์ระหว่าง Q^+Y^- กับ RX ในวัฏภาคของเหลว ดังแสดงในรูป



รูปที่ 2.11 กลไกการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคของแข็ง-ของเหลวกรณีการละลายไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

2.4.1.2 เร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคภายใต้สภาวะที่เป็นเบส

ข้อดีของปฏิกิริยาที่มีเบสในระบบสองวัฏภาคคือมีการป้องกันการไฮโดรไลซิสของสารตั้งต้นอินทรีย์ เนื่องจาก OH^- มีความสามารถในการละลายในวัฏภาคอินทรีย์ที่จำกัด ด้วยเหตุนี้สารตั้งต้นอินทรีย์จึงไม่อยู่ภายใต้สภาวะเบสที่อยู่ในวัฏภาคน้ำ

อย่างไรก็ตามกลไกของการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคภายในสภาวะเบสยังไม่เป็นที่แน่ชัด ระบบการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคภายใต้สภาวะเบสมีกลไกที่แตกต่างกัน แต่ส่วนมากมักไม่

เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนของ OH^- โดยสารประกอบควอเทอร์นารีแอมโมเนียมไปเป็น Q^+OH^- เนื่องจาก Q^+OH^- มีความเป็นไฮโดรฟิลิกสูงและมีความสามารถในการละลายในวัฏภาคสารละลายอินทรีย์ที่จำกัด ปฏิกิริยาอัลคิลเลชันจึงถูกเสนอโดยผ่านตัวกลาง Q^+OH^- ซึ่งเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาระหว่าง Q^+OH^- และสารตั้งต้นอินทรีย์ที่พื้นผิวสัมผัสระหว่างของเหลวกับของเหลว

กลไกพื้นผิวโดยการดีโพรโทเนชันสารตั้งต้นด้วยเบสเป็นกลไกที่ได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวางที่สุด ซึ่งเป็นการดีโพรโทเนชันสารตั้งต้นอินทรีย์ (ROH) ที่พื้นผิวสัมผัสโดยไอออนไฮดรอกไซด์ที่อยู่ในวัฏภาคน้ำ เกิดเป็น Na^+OR^- ที่พื้นผิวสัมผัส จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคจะทำหน้าที่ในการดึงแอนไอออนอินทรีย์ไปสู่วัฏภาคอินทรีย์โดยเป็นคู่ไอออน Q^+OR^- และปล่อย Na^+X^- สู่วัฏภาคน้ำ จากนั้น Q^+OR^- จะทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นอินทรีย์ $\text{R}'\text{Y}$ เกิดเป็น $\text{R}'\text{OR}$

2.4.2 การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค

การเปรียบเทียบ คราวนัอีเทอร์, กลีอควอเทอร์นารีแอมโมเนียมและพอลิเอทิลีนไกลคอล ในเรื่องของราคาค่าใช้จ่าย, ความเป็นพิษและความเสถียรของสารที่สภาวะที่กำหนด

พอลิเอทิลีนไกลคอล มีราคาถูกที่สุด ในขณะที่คราวนัอีเทอร์และคริปแตนดเป็นสารที่มีราคาแพงที่สุดในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค นอกจากนั้นคราวนัอีเทอร์และคริปแตนดยังคงมีความเป็นพิษ จึงควรหลีกเลี่ยงที่จะเลือกใช้คราวนัอีเทอร์และคริปแตนด หากเป็นไปได้ควรเลือกใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลหรือกลีอควอเทอร์นารีแอมโมเนียม

กลีอควอเทอร์นารีแอมโมเนียมนิยมใช้ในตัวกลางที่มีความเป็นกลางหรือเป็นกรด ที่อุณหภูมิประมาณ 100-150 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิสูงกลีอควอเทอร์นารีแอมโมเนียมจะสามารถเกิดการสลายตัวจากปฏิกิริยาดีควอเทอร์ไนเซชันในตัวกลางที่ไม่ใช่เบส ซึ่งพอลิเอทิลีนไกลคอล, คราวนัอีเทอร์และคริปแตนดมีความเสถียรมากกว่าที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 150-200 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามการนำตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคไปใช้งาน นิยมใช้งานที่อุณหภูมิประมาณ 50-120 องศาเซลเซียส ซึ่งกลีอควอเทอร์นารีแอมโมเนียมมีความเสถียร, ว่างไวต่อปฏิกิริยา และใช้งานได้อย่างกว้างขวางที่สภาวะดังกล่าว

คราวนัอีเทอร์, คริปแตนดและพอลิเอทิลีนไกลคอล มีความเสถียรในสภาวะเบส มากกว่ากลีอควอเทอร์นารีแอมโมเนียม ที่สภาวะเบสเช่น 50% โซเดียมไฮดรอกไซด์ กลีอควอเทอร์นารีแอมโมเนียมจะเกิดการสลายตัวเกิดเป็นไตรอัลคิลเอมีนและอัลเคน และในสภาวะที่มีความเป็นนิวคลีโอไฟล์ต่ำ เช่น RS^- , R_3C^- , R_2N^- , RO^- จะเกิดปฏิกิริยาแทนที่แบบ SN_2 เกิดไตรอัลคิลเอมีนเป็นหมู่หลุดออก พอลิเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวเลือกที่ดีที่จะนำไปใช้แทนกลีอควอเทอร์นารีแอมโมเนียม เนื่องจากมีราคาถูกและมีความเสถียรในปฏิกิริยาที่มีตัวกลางเป็นเบส และทำที่อุณหภูมิสูง

เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนทั้งสามชนิดนี้ในเรื่องของความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยา, ความเสถียร, การนำไปใช้งาน และราคาค่าใช้จ่าย พบว่าเกลือควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (นิยมแสดงสัญลักษณ์เป็น Q^+X^- มีราคาที่เหมาะสมผล สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในเชิงอุตสาหกรรม พอลิเอทิลีนไกลคอลมีประสิทธิภาพสูง แต่นำไปประยุกต์ใช้น้อยเนื่องจากความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาค่า ส่วนคราวน์อีเทอร์และคริปแตนด์สามารถนำไปใช้ได้เมื่อเกลือควอเทอร์นารีแอมโมเนียมและพอลิเอทิลีนไกลคอลไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้ แต่เนื่องจากความเป็นพิษและราคาที่แพง จึงไม่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม

แคทไอออนไลโทฟิลิก (Q^+) ถูกใช้เพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้าถึงได้กับวัฏภาคอินทรีย์ และเพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายโอนแอนไอออนให้สูงขึ้น โดยทั่วไปสารประกอบควอเทอร์นารีแอมโมเนียมที่สมมาตร เช่น เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียม มีความว่องไวมากกว่าสารประกอบควอเทอร์นารีแอมโมเนียมที่สมมาตร เช่น เกลือเตตระอัลคิลแอมโมเนียม เนื่องจากมีความเป็นไลโทฟิลิกจากสายโซ่ยาวของหมู่อัลคิล (เซทิล) อย่างไรก็ตามในกรณีของระบบของแข็งและของเหลว สารประกอบควอเทอร์นารีแอมโมเนียมจำเป็นต้องเข้าไปใกล้พื้นผิวของของแข็งเพื่อปรับปรุงแอนไอออนให้มีความว่องไว ซึ่งสารประกอบควอเทอร์นารีแอมโมเนียมที่สมมาตรจะทำได้ดีกว่าสารประกอบควอเทอร์นารีแอมโมเนียมที่ไม่สมมาตร โดยทั้งสองกรณีตัวเร่งต้องเป็นแคทไอออนที่มีหมู่อัลคิลขนาดใหญ่เพียงพอ คู่แคทไอออนและแอนไอออนจึงละลายสู่วัฏภาคอินทรีย์ ดังนั้นเตตระเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ซึ่งสามารถละลายในน้ำได้มากกว่าในวัฏภาคอินทรีย์จึงเป็นสารถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ไม่ดี ในขณะที่เตตระบิวทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ซึ่งมีสัมประสิทธิ์การละลายในวัฏภาคอินทรีย์สูง เนื่องจากมีความเป็นไลโทฟิลิกสูงกว่า จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มีประสิทธิภาพและมีการใช้งานอย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ โครงสร้างของแคทไอออนของสารประกอบควอเทอร์นารีแอมโมเนียมก็เป็นสิ่งที่สำคัญ เนื่องจากความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อความโน้มเอียงของ X^- ที่มีกับแคทไอออนของสารประกอบควอเทอร์นารีแอมโมเนียมเพิ่มขึ้น

2.4.3 ปัจจัยที่มีผลต่อวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน

นอกจากปัจจัยที่ควบคุมการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนแล้ว ยังมีปัจจัยอื่นที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน ซึ่งประกอบด้วย การเลือกตัวทำละลายอินทรีย์และแอนไอออน, โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะกำหนดการกระจายตัวของแอนไอออนระหว่างวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำ และปริมาณการไฮดรเจนของแอนไอออน เป็นต้น เนื่องจากวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนเป็นกระบวนการหลายขั้นตอน ปัจจัยที่มีผลต่อแต่ละขั้นตอนและความสัมพันธ์ระหว่างขั้นตอนจึงเป็นสิ่งสำคัญ แอนไอออนควรอยู่ในรูปที่ว่องไวในวัฏภาคอินทรีย์ โดยมีแคทไอออนของสารประกอบควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (Q^+) ที่ช่วยกระตุ้นแอนไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน ซึ่งช่วยใน

การถ่ายโอนและกระตุ้นแอนไอออน Y^- ที่ถูกถ่ายโอนแล้ว โดยการกระตุ้นแอนไอออนซึ่งสัมพันธ์กับการลดลงของพลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างแคทไอออนกับแอนไอออน ในการเปลี่ยนจาก M^+Y^- เป็น Q^+Y^-

ดังนั้นการถ่ายโอนแอนไอออนและการกระตุ้นแอนไอออนจึงเป็นขั้นตอนที่สำคัญ ซึ่งสัมพันธ์กับการถ่ายโอนแอนไอออนจากวัฏภาคน้ำหรือวัฏภาคของแข็งไปสู่วัฏภาคอินทรีย์ในรูปแบบที่มีว่องไว ขั้นตอนการถ่ายโอนแอนไอออนประกอบด้วยขั้นตอนที่สภาวะสมดุลจำนวนมากและปฏิกิริยาหลักของสารที่ถูกถ่ายโอนกับสารตั้งต้นอินทรีย์จะเกิดขึ้นในวัฏภาคอินทรีย์ ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับความต้านทานการแพร่ในระหว่างการถ่ายโอนของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาจากวัฏภาคหนึ่งไปสู่อีกวัฏภาคหนึ่ง อัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถเพิ่มได้ด้วยการเพิ่มการปั่นกววน ซึ่งอัตราการถ่ายโอนแอนไอออนระหว่างวัฏภาคจะช้ากว่าปฏิกิริยาอินทรีย์ที่เป็นระบบของแข็ง-ของเหลวและเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีเบส เช่น $NaOH$ และ K_2CO_3

ตัวแปรที่มีผลต่อการถ่ายโอน Y^- ไปสู่วัฏภาคอินทรีย์ ประกอบด้วยพลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างแคทไอออน-แอนไอออน, ความเข้มข้นของ X^- ในวัฏภาคน้ำ, การไฮเดรชันคู่ไอออน, โครงสร้างอินทรีย์ของแคทไอออนของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค, แอนไอออนที่ทำงานร่วมกับแคทไอออนของตัวเร่งปฏิกิริยาและความมีขี้ของวัฏภาคสารละลายอินทรีย์ การทำสารละลายของแอนไอออนเป็นการเพิ่มขนาดของแอนไอออน, ลดความสามารถในการเคลื่อนที่และสัมประสิทธิ์การแพร่ของแอนไอออน และลดความว่องไวของไอออนที่เป็นโมเลกุลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาและตัวทำละลายที่แข่งขันเพื่อเข้าไปยังตำแหน่งที่ว่างบนไอออน ในตัวทำละลายที่มีขี้พันธะไฮโดรเจนมีบทบาทสำคัญในการทำสารละลายแอนไอออน โดยทั่วไปแอนไอออนที่ถูกไฮเดรตอย่างอ่อนและแอนไอออนที่มีโครงสร้างอินทรีย์เพียงพอจะถูกนำสู่วัฏภาคอินทรีย์อย่างรวดเร็ว ส่วนไอออนที่มีความหนาแน่นประจุสูงมักจะถ่ายโอนได้ยาก แต่อาจทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วเมื่อเกิดการถ่ายโอนแล้ว

ดังนั้นปฏิกิริยาจะถูกจำกัดโดยอัตราเร็วของการถ่ายโอนแอนไอออน ส่วนไอออนที่มีความหนาแน่นประจุต่ำจะถูกถ่ายโอนสู่วัฏภาคอินทรีย์ได้ง่าย แต่ต้องมีพลังงานของการกระตุ้นเพื่อทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ตั้งต้น ระดับการไฮเดรชันของไอออนลดลงเมื่อเพิ่มเกลืออินทรีย์และความเข้มข้นของเบสในวัฏภาคน้ำ ความเข้มข้นของสารละลายเกลือ และ/หรือความเข้มข้นของสารละลายเบสมีผลต่อความสามารถในการเลือกของแอนไอออนและความว่องไวของแอนไอออนที่ถูกถ่ายโอน สภาวะของการเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่ดีที่สุดคือ เมื่อวัฏภาคสารละลายน้ำถูกทำให้อิ่มตัวโดยเกลืออินทรีย์ ความมีขี้ของตัวทำละลายอินทรีย์มีผลต่อความสามารถในการละลาย, การทำสารละลายแอนไอออน และความว่องไวของปฏิกิริยาอินทรีย์ โดยความเสถียรและการทำสารละลายของแอนไอออนในวัฏภาคอินทรีย์ถูกควบคุมโดยความมีขี้ของตัวทำละลาย อย่างไรก็ตาม

สารประกอบควอเทอร์นารีแอมโมเนียมจะมีเฉพาะคู่ไอออน แต่ไม่มีไอออนอิสระในวัฏภาคอินทรีย์ สำหรับระบบของแข็ง-ของเหลวที่ความไม่สามารถเข้ากันกับน้ำถูกทำให้ลดลงโดยใช้ตัวทำละลายมีขั้ว เช่น อะซิโตไนไตรล์ เพื่อทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง หรือใช้สารตั้งต้นอินทรีย์เป็นวัฏภาคอินทรีย์

2.5 ผลลัพธ์ร่วมจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันพืชนั้นจะได้ผลลัพธ์ร่วม คือ กลีเซอรอลหรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า กลีเซอริน มีโครงสร้างเป็นสารประกอบจำพวกพอลิไฮดริค แอลกอฮอล์ (Polyhydric Alcohol) มีชื่อทางการค้าว่า 1,2,3-โพรเพนไตรอล (1,2,3-Propanetriol)

คุณสมบัติของกลีเซอรอล

1) คุณสมบัติทางกายภาพ

เป็นของเหลวใส หนืด มีรสหวาน ละลายน้ำและแอลกอฮอล์ได้ดี ละลายได้เล็กน้อยใน ไดเอทิลอีเทอร์ เอทิลอีเทอร์ และไดออกเซน ไม่ละลายในไฮโดรคาร์บอน จะไม่ค่อยพบผลึก กลีเซอรอลเนื่องจากผสมน้ำแล้วมีจุดเยือกแข็งที่ต่ำมาก กลีเซอรอลร้อยละ 66.7 ที่มีน้ำ 33.3 โดยน้ำหนักจะมีจุดเยือกแข็งอยู่ที่ -46.5 องศาเซลเซียส

2) คุณสมบัติทางเคมี

กลีเซอรอลเกิดปฏิกิริยาได้เหมือนแอลกอฮอล์ทั่วไป โดยที่คาร์บอนอะตอมนอกมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าอะตอมกลาง ภายใต้สภาวะที่เป็นกลางหรือต่าง กลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส จะไม่เกิดอะโครลีน (Acrolein) ในทางกลับกันในสภาวะกรดจะเกิดอะโครลีนที่ 160 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส กลีเซอรอลจะดีไฮเดรตเกิดเป็นอีเทอร์ลิงค์พอลิกลีเซอรอล (Ether-linked polyglycerol) ที่อุณหภูมิห้องกลีเซอรอลจะดูดซับน้ำอย่างรวดเร็วและถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย โดยที่คาร์บอนอะตอมถูกออกซิไดซ์เป็นอัลดีไฮด์ ส่วนคาร์บอนอะตอมกลางเกิดเป็นคาร์บอนิล

2.6 สมบัติทางด้านเชื้อเพลิงที่สำคัญของไบโอดีเซล

2.6.1 ค่าความร้อน (Heating value)

ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิง คือ ปริมาณความร้อนที่ต้องถ่ายเทออกจากเชื้อเพลิงเนื่องจากการสันดาปที่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ในระบบ ค่าที่ได้จะอยู่ในรูปของพลังงานต่อปริมาณของมวลสาร นิยมวัดโดยใช้เครื่อง Bomb Calorimeter โดยปกติการสันดาปของเชื้อเพลิงจำพวกสารไฮโดรคาร์บอน เมื่อสันดาปในบรรยากาศของออกซิเจน ผลของการสันดาปจะได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ (ซึ่งอยู่ใน

สถานะของไอน้ำ) ถ้าไอน้ำสามารถกลั่นตัวแล้วคายความร้อนแฝงออกมา ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงที่ได้จะเป็นค่าความร้อนแฝงสูงสุด แต่ถ้าไอน้ำไม่กลั่นตัวค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงจะเป็นค่าความร้อนต่ำ

2.6.2 จุดวาบไฟ (Flash point)

จุดวาบไฟแสดงถึงอุณหภูมิต่ำสุดที่ทำให้ไอของเชื้อเพลิงมีปริมาณมากพอที่ทำให้เกิดการติดไฟ คุณสมบัตินี้ไม่มีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ แต่จะบอกถึงความสามารถในการติดไฟของเชื้อเพลิง ซึ่งส่งผลต่อความปลอดภัยในการขนส่งและการเก็บรักษาเชื้อเพลิง

2.6.3 ค่าความหนืด (Viscosity)

ความหนืดหรือความข้นใส คือ แรงต้านทานภายในตัวของน้ำมันต่อการไหล กล่าวคือ น้ำมันใสจะไหลได้ง่าย ส่วนน้ำมันข้นจะไหลได้ช้า ความหนืดของน้ำมันจึงต้องเหมาะสมเพื่อให้ระบบการฉีดน้ำมัน (Injection System) ฉีดเป็นฝอยอย่างละเอียด ในขณะที่เดียวกันน้ำมันจะช่วยหล่อลื่นปั๊มเชื้อเพลิงแรงดันสูงได้ด้วย น้ำมันที่ข้นเกินไปจะไม่กระจายเป็นฝอย ในขณะที่น้ำมันที่ใสเกินไปจะทำให้การหล่อลื่นไม่เพียงพอ

2.6.4 ค่าความเป็นกรด (Acid value)

ค่าความเป็นกรดจะแสดงถึงปริมาณของกรดไขมันอิสระในไบโอดีเซล ซึ่งส่งผลต่ออายุการใช้งานของน้ำมัน เนื่องจากการเสื่อมสภาพของน้ำมันนอกจากจะเกิดจากการออกซิไดซ์พันธะคู่ของกรดไขมันแล้ว ยังอาจเกิดจากการสลายพันธะเอสเทอร์ให้กรดไขมันอิสระออกมา ปริมาณกรดไขมันอิสระรวมทั้งความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นจึงเป็นตัวบ่งชี้คุณภาพและความเก่าใหม่ของน้ำมัน

2.6.5 เลขไอโอดีน (Iodine value)

เลขไอโอดีนจะแสดงถึงความไม่อิ่มตัวหรือปริมาณพันธะคู่ในไบโอดีเซล แสดงได้ด้วยจำนวนกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดไว้ด้วยน้ำมัน 100 กรัม เลขไอโอดีนเป็นค่าคงที่และเฉพาะตัวสำหรับน้ำมันแต่ละชนิด น้ำมันที่มีพันธะคู่มากจะมีเลขไอโอดีนสูง ซึ่งพันธะคู่นี้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันนำไปสู่การเสื่อมสภาพของน้ำมันได้ เลขไอโอดีนจึงเป็นค่าที่แสดงถึงอายุการใช้งานของน้ำมัน

ตารางที่ 2.5 แสดงคุณสมบัติมาตรฐานของน้ำมันไบโอดีเซล [15]

ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 °ซ เซนติสโตกส์	(Viscosity at 40 °C, cSt)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	3.5 5.0	ASTM D 445
จุดวาบไฟ องศาเซลเซียส	(Flash Point, °C)	ไม่ต่ำกว่า	120	ASTM D 93
ค่าความเป็นกรด มิลลิกรัม โพตัสเซียม ไฮดรอกไซด์/กรัม	(Acid Value, mg KOH/g)	ไม่สูงกว่า	0.50	ASTM D 664
ค่าไอโอดีน กรัม ไอโอดีน/ 100 กรัม	(Iodine Value, g Iodine / 100 g)	ไม่สูงกว่า	120	EN 14111

2.7 ประโยชน์ของไบโอดีเซล [16, 17]

1) ประโยชน์ด้านสิ่งแวดล้อม

- การใช้ไบโอดีเซลสามารถลดมลพิษทางอากาศ ซึ่งเป็นผลจากการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ คณะกรรมการไบโอดีเซลแห่งชาติ (National Biodiesel Board) และสำนักงานป้องกันสิ่งแวดล้อม (US Environmental) ของประเทศสหรัฐอเมริกา ได้ทำการวิจัยและทดลองใช้น้ำมันไบโอดีเซลสูตรต่างๆ กับเครื่องยนต์ดีเซล ได้รายงานว่าไบโอดีเซลสูตรที่มีไบโอดีเซล 100% (B100) และสูตรที่มีไบโอดีเซล 20% ผสมกับดีเซล 80% (B20) สามารถลดมลพิษลดปล่อยจากการเผาไหม้ได้อย่างมีนัยสำคัญ ในส่วนกรมอุทกหารเรือ กองทัพเรือ ได้รายงานผลการทดลองใช้น้ำมันไบโอดีเซลกับเครื่องยนต์ดีเซลขนาด 145 แรงม้า ว่าสามารถลดควันดำได้มากกว่าร้อยละ 40
- การใช้ไบโอดีเซลสามารถลดการปล่อยก๊าซเรือนกระจกเนื่องจากผลิตจากพืช

2) ประโยชน์ด้านสมรรถนะเครื่องยนต์

- การผสมไบโอดีเซลในระดับร้อยละ 1 - 2 สามารถช่วยเพิ่มดัชนีการหล่อลื่นให้กับน้ำมันดีเซล จากผลการทดลองของสถาบันวิจัยและเทคโนโลยีของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) พบว่าการเติมไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชใช้แล้วและน้ำมันมะพร้าวในอัตราร้อยละ 0.5 สามารถเพิ่มดัชนีการหล่อลื่นได้ถึง 2 เท่า
- ประสิทธิภาพการเผาไหม้ดีขึ้น เนื่องจากในไบโอดีเซลมีออกซิเจนผสมอยู่ปริมาณร้อยละ 10 เท่า ทำให้การผสมระหว่างน้ำมันกับอากาศมีการกระจายตัวกันสม่ำเสมอและ

เป็นการเพิ่มอัตราส่วนปริมาตรของอากาศต่อน้ำมันได้เป็นอย่างดี จึงทำให้การเผาไหม้ดีขึ้น

- แม้ค่าความร้อนของไบโอดีเซลจะต่ำกว่าน้ำมันดีเซลประมาณร้อยละ 10 แต่ข้อดีข้อนี้ไม่มีผลกระทบต่อการใช้งาน เพราะการใช้ไบโอดีเซลไม่ทำให้กำลังเครื่องยนต์ลดลง

3) ประโยชน์ด้านเศรษฐกิจ

- การใช้ไบโอดีเซลช่วยสร้างงานในชนบทด้วยการสร้างพลังงานไว้รองรับผลผลิตทางการเกษตรที่เหลือจากการบริโภค
- การใช้ไบโอดีเซลสามารถช่วยลดการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศได้บางส่วน ซึ่งในแต่ละปีประเทศไทยสูญเสียเงินตราต่างประเทศเพื่อการนำเข้าน้ำมันดิบกว่า 300,000 ล้านบาท

4) ประโยชน์ด้านการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงภายในประเทศ

- ประเทศไทยมีสัดส่วนการใช้น้ำมันดีเซลสูงกว่าน้ำมันเบนซินมาก ตลาดน้ำมันดีเซลในประเทศไทยมีมูลค่ามากกว่าน้ำมันเบนซินกว่า 2 เท่า และในอนาคตมีแนวโน้มที่โรงกลั่นอาจจะผลิตน้ำมันดีเซลไม่เพียงพอต่อการใช้ภายในประเทศ ดังนั้นไบโอดีเซลจึงช่วยลดความไม่สมดุลของโรงกลั่นได้
- การผสมไบโอดีเซลในอัตราส่วนร้อยละ 1-2 สามารถเพิ่มความหล่อลื่นในน้ำมันดีเซลได้ โดยเฉพาะกรณีที่จะมีการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซล

5) ประโยชน์ด้านความมั่นคง

- การใช้ไบโอดีเซลที่สามารถผลิตได้ภายในประเทศถือเป็นการเสริมสร้างความมั่นคงและเสถียรภาพทางด้านพลังงานของประเทศ

2.8 ผลกระทบของไบโอดีเซลที่มีต่อเครื่องยนต์

เนื่องจากน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐานสากลนั้นมีคุณสมบัติเทียบเคียงได้กับน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปิโตรเลียม ดังนั้นผลกระทบต่อเครื่องยนต์ถือได้ว่าไม่มีผลทางด้านลบหรือในกรณีของเครื่องยนต์เก่าอาจมีความจำเป็นต้องเปลี่ยนซีลบางส่วนเท่านั้น โดยทั่วไปการใช้น้ำมันไบโอดีเซลในต่างประเทศนั้นนิยมนำไปผสมสูตรต่างๆ เช่น

- B2 (ไบโอดีเซล 2% : ดีเซล 98%) มีจำหน่ายทั่วไปในมลรัฐมิชิแกน ประเทศสหรัฐอเมริกาและบังคับใช้ทั้งมลรัฐในปี พ.ศ.2548
- B5 (ไบโอดีเซล 5% : ดีเซล 95%) มีจำหน่ายทั่วไปในประเทศฝรั่งเศส โดยกว่าครึ่งหนึ่งของน้ำมันดีเซลที่จำหน่ายเป็นน้ำมันสูตร B5

- B20 (ไบโอดีเซล 20% : ดีเซล 80%) เป็นน้ำมันผสมที่คณะกรรมการไบโอดีเซลแห่งชาติและสำนักงานป้องกันสิ่งแวดล้อมของประเทศสหรัฐอเมริกาแนะนำให้ใช้ ตามกฎหมายยานยนต์เชื้อเพลิงทดแทนของประเทศ (Alternative Motor Fuels Act : AMFA 1988) ปัจจุบันนิยมใช้ในประเทศสหรัฐอเมริกา โดยเฉพาะรถของบริษัทและรถของหน่วยราชการกว่า 147 แห่ง รวมทั้งการใช้ยานยนต์ในพื้นที่ที่ต้องคำนึงถึงมลพิษเป็นพิเศษ เช่น รถรับส่งนักเรียน รถประจำทาง เรือหรือเครื่องจักรกลที่ใช้ในเหมืองแร่ ทั้งนี้ได้รับการรับรองจากบริษัทผู้ผลิตระบบหัวฉีดน้ำมันและเครื่องยนต์
- B40 (ไบโอดีเซล 40% : ดีเซล 60%) เป็นสูตรที่ใช้ในรถยนต์ส่วนบุคคลในประเทศฝรั่งเศส ทั้งนี้เพื่อผลในการลดมลพิษ
- B100 (ไบโอดีเซล 100%) เป็นน้ำมันไบโอดีเซลร้อยละ 100 ที่ในประเทศเยอรมนีและออสเตรีย โดยได้รับการรับรองจากบริษัทผู้ผลิตรถยนต์รายใหญ่ของประเทศ

จากตารางที่ 2.6 และ 2.7 พบว่าแม้เครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลจะปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกมาในปริมาณใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล แต่ปริมาณของไฮโดรคาร์บอน แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ ฝุ่นละอองและสารก่อมะเร็งอื่นจะมีปริมาณน้อยกว่า จึงส่งผลดีในแง่สิ่งแวดล้อมและสุขภาพของประชาชน ทั้งนี้หากมีการผสมไบโอดีเซลกับน้ำมันดีเซลจะส่งผลให้เกิดคาร์บอนมอนนอกไซด์ ไฮโดรคาร์บอน ฝุ่นละอองและสารก่อมะเร็งลงในสัดส่วนที่น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับไบโอดีเซลบริสุทธิ์

ตารางที่ 2.6 แสดงการเปรียบเทียบมลพิษในไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้ใน ไบโอดีเซล [17]

แก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์	เทียบเท่าน้ำมันดีเซล
ไฮโดรคาร์บอน	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 40
แก๊สไนโตรเจนออกไซด์	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 15
ฝุ่นละออง	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 40
สารก่อมะเร็ง	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 50

ตารางที่ 2.7 แสดงการเปรียบเทียบผลการใช้ไบโอดีเซล 100% (B100) และน้ำมันดีเซลซึ่งผสมด้วยไบโอดีเซล 20% (B20) [17]

มลพิษในไอเสีย	ไบโอดีเซล 100% (B100)	น้ำมันดีเซลที่มีด้วยไบโอดีเซล 20% (B20)
1. แก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์	ลดลง 42.3%	ลดลง 12.6%
2. ไฮโดรคาร์บอน	ลดลง 56.2%	ลดลง 11.0%
3. ฝุ่นละออง	ลดลง 55.4%	ลดลง 18.0%

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yi, Z. และคณะ (2009) [6] ศึกษาการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคในปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างเมทานอลและน้ำมัน โดยทำการศึกษาถึงผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลของผลรวมของ OH^- ต่อน้ำมัน ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค อัตราส่วนโดยโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเบส อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา พบว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค ซึ่งจะได้เมทิลเอสเทอร์มากกว่า 96.5% โดยน้ำหนัก เมื่อใช้เตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์หรือเตตระบิวทิลแอมโมเนียมอะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6 อัตราส่วนโดยโมลของผลรวมของ OH^- ต่อน้ำมันเท่ากับ 0.22 อัตราส่วนโดยโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคต่อโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และใช้เวลา 15 นาที โดยมีกลีเซอรอลไม่เกินค่ามาตรฐานสำหรับไบโอดีเซลที่สามารถยอมรับได้

Xuejun, L. และคณะ (2008) [8] ศึกษาเกี่ยวกับตัวแปรที่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้แคลเซียมออกไซด์ที่มีฤทธิ์เป็นเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการศึกษาถึงผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาในน้ำมันและผลของการมีน้ำเป็นองค์ประกอบ จากการทดลองพบว่า อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 12:1 อัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาในน้ำมันเป็น 8% อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 65 องศาเซลเซียสและการมีน้ำเป็นองค์ประกอบในเมทานอลเป็น 2.03% จะให้ผลการทดลองที่ดีที่สุดและไบโอดีเซลที่ได้จะ

มากกว่าร้อยละ 95 ที่เวลา 3 ชั่วโมง โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะมีอายุการใช้งานที่นานกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการปรับสภาพโดยการเผาถึงแม้จะนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ 20 รอบ ก็ไม่ส่งผลกระทบต่อไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้

Ayato, K. และคณะ (2008) [9] ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชกับเมทานอลผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยกลไกการกระตุ้นปฏิกิริยาจะเริ่มจากเติมเมทานอลในแคลเซียมออกไซด์ เพื่อปรับปรุงสภาพให้เป็นเบสมากขึ้น แคลเซียมออกไซด์จะเปลี่ยนเป็นแคลเซียมเมทอกไซด์ที่จะทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน จากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุด คือ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ใช้น้ำมันพืช 15 กรัม แคลเซียมออกไซด์ 0.1 กรัม เมทานอล 3.9 กรัม และเวลาในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง 30 นาที ทำให้ได้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 90

Zhu, H. และคณะ [18] ศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันสบู่ดำผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อนำแคลเซียมออกไซด์มาผสมกับสารละลายเอมโมเนียคาร์บอเนตและนำไปแคลไซน์เพื่อปรับปรุงสภาพจะทำให้ความแข็งแรงของเบสเพิ่มมากขึ้น จากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุด คือ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง 30 นาที อุณหภูมิในการแคลไซน์เร่งปฏิกิริยา 900 องศาเซลเซียส ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1.5 และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 9:1 ทำให้ได้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 93 ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีสมบัติใกล้เคียงกับที่ผลิตภายในประเทศและต่างประเทศ

Masato, K. และคณะ (2008) [19] ศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)₂) หรือแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) จากการทดลองพบว่าที่เวลาของปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เป็น 93 , 12 และ 0 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO, Ca(OH)₂ และ CaCO₃ ตามลำดับ จากนั้นนำ CaO ไปใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันพืชใช้แล้วที่มีค่าความเป็นกรด 5.1 mg_{KOH}/g พบว่าร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 99 ที่เวลาของปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

วันอรุณ และคณะ [20] ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาถึงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่ผ่านการทอดแล้วและเมทานอลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทออกไซด์ของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีความเป็นเบสสูง ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนต นอกจากนี้ยังศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลกระทบต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ได้แก่ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตและอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุง และยังพบอีกว่าสภาวะในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ให้ได้ปริมาณมากที่สุดคือ ใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.10 กรัมต่อมิลลิลิตร และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที ในปริมาณ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำมันพืชที่ใช้แล้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชที่ใช้แล้วเท่ากับ 6:1 ที่อุณหภูมิ 60 ± 5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ด้านเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลพบว่า ค่าความร้อน จุดวาบไฟ เลขไอโอดีน ค่าความเป็นกรดและค่าความหนืดของไบโอดีเซลอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

- 1) น้ำมันปาล์ม โอเลอินจากบริษัทมรกตอินดัสตรีส์ จำกัด (มหาชน)
- 2) เมทานอล (Methanol, CH_3OH) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Lab Scan
- 3) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
- 4) เฮกซะเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Hexadecyltrimethylammonium bromide, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$) จากบริษัท Fluka
- 5) เตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Tetraethylammonium bromide, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBr}$) จากบริษัท Fluka
- 6) เตตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Tetrapropylammonium bromide, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NBr}$) จากบริษัท ALDRICH
- 7) แคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide, CaO) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Sigma-Aldrich
- 8) แอนไฮดรรัสแมกนีเซียมซัลเฟต (Anhydrous magnesium sulfate, MgSO_4) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
- 9) เอทานอล (Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
- 10) ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
- 11) ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$) จากบริษัท Carlo Erba
- 12) ไอโอดีน (Iodine, I_2) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
- 13) กรดแอซติก (Acetic acid, CH_3COOH) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Lab System
- 14) คลอโรฟอร์ม (Chloroform, CHCl_3) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Lab Scan
- 15) โพแทสเซียมไอโอไดด์ (Potassium iodide, KI) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
- 16) โซเดียมไทโอซัลเฟต (Sodium thiosulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Lab Scan
- 17) แป้ง (Starch) ตราโบว์แดง
- 18) น้ำกลั่น
- 19) น้ำมันพาราฟิน (Paraffin oil)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 1) เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชั่น (X-ray Diffraction, XRD) รุ่น D8 Advance ยี่ห้อ SIEMENS
- 2) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น LEO 1450 VP ยี่ห้อ LEO
- 3) เครื่องตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อสารได้รับความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) รุ่น Pyris 1 TGA ยี่ห้อ Perkin Elmer
- 4) เครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Infrared, FT-IR) รุ่น FT-IR SPECTRUM GX ยี่ห้อ Perkin Elmer
- 5) เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrophotometer, NMR) รุ่น Avance DPX 300 ยี่ห้อ BRUKER
- 6) Hotplate/Stirrer
- 7) Water bath
- 8) เครื่องชั่งไฟฟ้า
- 9) ขวดก้นกลมสามคอ
- 10) คอนเดนเซอร์
- 11) เทอร์โมมิเตอร์
- 12) ขวดรูปกรวยขนาด 250 มิลลิลิตร
- 13) บีกเกอร์ขนาด 50 100 500 และ 1000 มิลลิลิตร
- 14) กรวยแยก
- 15) บิวเรต
- 16) ปิเปตขนาด 5 10 และ 25 มิลลิลิตร
- 17) กระบอกตวง 10 และ 100 มิลลิลิตร
- 18) กรวยแก้ว
- 19) แท่งแก้วคน
- 20) ซ้อนตักสาร
- 21) ขาดั่งและที่จับ
- 22) เตือบ
- 23) เตาะผา
- 24) กระจกนาฬิกา
- 25) กระจกกรอง

- 26) กระจกยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์
- 27) ชุดกรองบุชเนอร์
- 28) กระจกฟอยล์
- 29) หลอดหยด

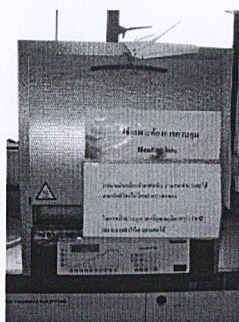
3.3 วิธีการทดลอง

การทดลองแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ได้แก่

- 1) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์
- 2) การสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์
- 3) การทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์

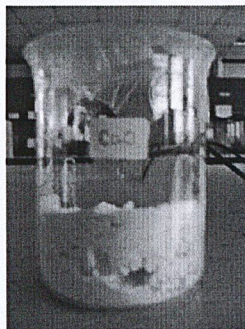
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์และการวิเคราะห์คุณสมบัติ

- 1) นำ CaO แบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และส่วนที่สองที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที



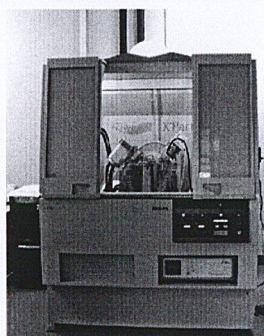
รูปที่ 3.1 แสดงการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำการแคลไซน์

- 2) เมื่อครบเวลานำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้เก็บใส่ตะกั่วเคลือบ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์แล้วจะเรียกว่า treated-CaO

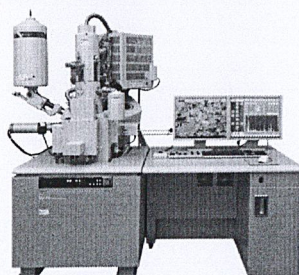


รูปที่ 3.2 แสดงตัวอย่างปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว (treated-CaO)

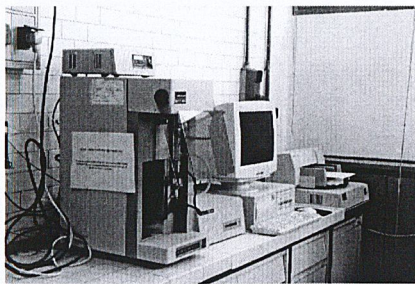
- 3) นำแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และ treated-CaO ไปทำการวิเคราะห์องค์ประกอบและลักษณะพื้นผิว ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชั่น (X-ray Diffraction, XRD), การตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อสารได้รับความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)



รูปที่ 3.3 แสดงเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชั่น



รูปที่ 3.4 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

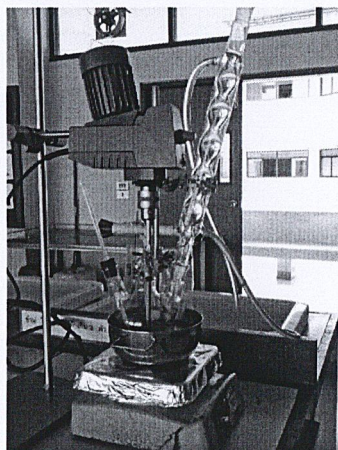


รูปที่ 3.5 แสดงเครื่องตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อสารได้รับความร้อน (TGA)

ในการทดลองที่ 3.3.2 จะทำการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ได้แก่ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวิฤภาค อัตราส่วนโดยโมล เมทานอลต่อน้ำมัน และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวิฤภาค และศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวิฤภาคเมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

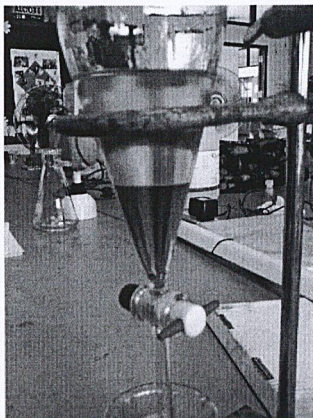
3.3.2 การสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์

- 1) นำน้ำมันปาล์มประมาณ 100 กรัม เมทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส และตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวิฤภาค ตามปริมาณที่แสดงในตารางที่ 3.1-3.4 ใส่ลงในขวดสามคอ ตั้งอุปกรณ์รีฟลักซ์และนำไปให้ความร้อนบนอ่างน้ำมันจนของผสมมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 55-60 องศาเซลเซียส แล้วจึงปั่นกวนพร้อมทำการจับเวลา จนครบตามเวลาที่แสดงในตารางที่ 3.1-3.4



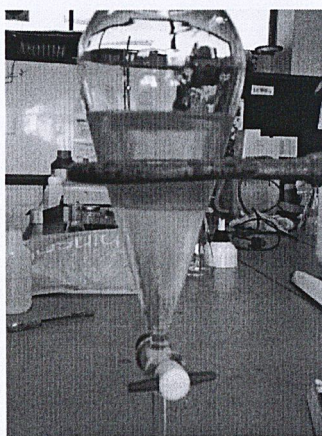
รูปที่ 3.6 แสดงการตั้งอุปกรณ์รีฟลักซ์

- 2) เมื่อครบเวลาของปฏิกิริยาแล้วเทของผสมที่ได้ใส่กรวยแยกแล้วตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เกิดการแยกชั้นโดยชั้นบนจะเป็นชั้นอินทรีย์ ซึ่งเป็นเมทิลเอสเทอร์มีลักษณะเป็นของเหลวคล้ายน้ำมันสีเหลือง ส่วนชั้นล่างเป็นชั้นของกลีเซอรอลมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีน้ำตาล สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งแคลเซียมออกไซด์หรือ treated-CaO ต้องกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกก่อนเทของผสมลงในกรวยแยก



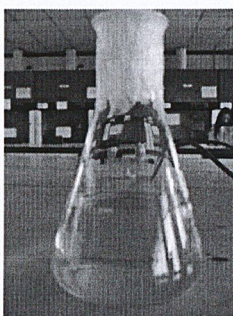
รูปที่ 3.7 แสดงการแยกชั้นของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลในกรวยแยก

- 3) แยกเอาชั้นกลีเซอรอลออกไป แล้วล้างชั้นเมทิลเอสเทอร์ด้วยน้ำกลั่นจนได้ชั้นเมทิลเอสเทอร์ที่มีลักษณะขุ่นเล็กน้อยและมีสภาพเป็นกลาง โดยทดสอบด้วยกระดาษยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์



รูปที่ 3.8 แสดงการแยกชั้นของเมทิลเอสเทอร์และน้ำกลั่นในกรวยแยก

- 4) ดูดน้ำที่ปะปนกับเมทิลเอสเทอร์โดยใช้แอนไฮดรัสแมกนีเซียมซัลเฟตจะได้เมทิลเอสเทอร์ที่ใส จากนั้นทำการกรองแอนไฮดรัสแมกนีเซียมซัลเฟตออกไป



รูปที่ 3.9 แสดงเมทิลเอสเทอร์

- 5) นำเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ไปคำนวณหาร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ต่อไป จากไฮโดรเจนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกตรัม วิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก.

สถานะต่างๆ ในการทดลองสรุปได้ดังตารางที่ 3.1 ถึง 3.4 จากนั้นทำการหาสถานะที่เหมาะสมซึ่งให้ค่าร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่มากที่สุด ก่อนนำมาทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีในการทดลองตอนที่ 3.3.3

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรในการทดสอบผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค ที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค (%mole)	ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยา KOH (%w/w)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)
HMAB	4:1	0.0025	1	5
TEAB	4:1	0.0025	1	5
TPAB	4:1	0.0025	1	5

หมายเหตุ HMAB คือ Hexadecyltrimethylammonium bromide

TEAB คือ Tetraethylammonium bromide

TPAB คือ Tetrapropylammonium bromide

%mole คือ จำนวน โมลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคเทียบกับน้ำมันปาล์ม 100 กรัม

ตารางที่ 3.2 ตัวแปรในการทดสอบผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา ถ่ายโอนวิฤภาค	อัตราส่วนโดย โมล เมทานอลต่อ น้ำมัน	ร้อยละของตัวเร่ง ปฏิกิริยาถ่ายโอนวิฤภาค (%mole)	ร้อยละของตัวเร่ง ปฏิกิริยา KOH (%w/w)	เวลาที่ใช้ในการ ทำปฏิกิริยา (นาที)
เลือกจาก ตารางที่ 3.1	4:1	0.0025	1	5
	6:1	0.0025	1	5
	8:1	0.0025	1	5
	10:1	0.0025	1	5

ตารางที่ 3.3 ตัวแปรในการทดสอบผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวิฤภาคที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

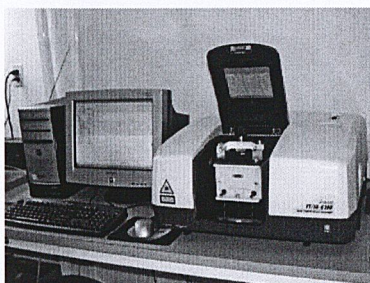
ตัวเร่งปฏิกิริยา ถ่ายโอนวิฤภาค	อัตราส่วนโดย โมล เมทานอลต่อ น้ำมัน	ร้อยละของตัวเร่ง ปฏิกิริยาถ่ายโอนวิฤภาค (%mole)	ร้อยละของตัวเร่ง ปฏิกิริยา KOH (%w/w)	เวลาที่ใช้ในการ ทำปฏิกิริยา (นาที)
เลือกจาก ตารางที่ 3.1	เลือกจาก ตารางที่ 3.2	0.00025	1	5
		0.0005	1	5
		0.00075	1	5
		0.001	1	5
		0.002	1	5
		0.003	1	5
		0.004	1	5
		0.005	1	5

ตารางที่ 3.4 ตัวแปรในการทดสอบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

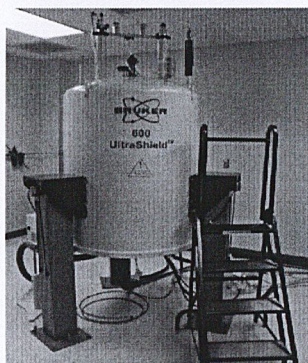
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค (%mole)	ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (%w/w)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)
CaO	-	เลือกจากตารางที่ 3.2	-	2	30
CaO	เลือกจากตารางที่ 3.1		0.0025	2	30
treated-CaO at 600°C	-		-	2	30
treated-CaO at 600°C	เลือกจากตารางที่ 3.1		0.0025	2	30
treated-CaO at 900°C	-		-	2	30
treated-CaO at 900°C	เลือกจากตารางที่ 3.1		0.0025	2	30

3.3.3 การทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงและโครงสร้างทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์

- 1) ค่าความเป็นกรด (Acid value)
- 2) เลขไอโอดีน (Iodine value)
- 3) ศึกษาถึงลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซลโดยเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR) และเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrophotometer, FT-NMR)



รูปที่ 3.10 แสดงเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์



รูปที่ 3.11 แสดงเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

3.3.3.1 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (Acid value)

วิธีทำ

- 1) ใส่เอทานอลกับไดเอทิลอีเทอร์ อย่างละ 10 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปกรวยเขย่าให้เข้ากัน เติมฟีนอล์ฟทาไลน์ 3-4 หยด แล้วทำให้ตัวละลายเป็นกลางด้วยการเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จนเห็นเป็นสีชมพูอ่อนๆ (ไม่ต้องจดปริมาณ)

- 2) นำขวดดังกล่าวไปวางบนเครื่องชั่ง ปรับน้ำหนักให้เป็นศูนย์ แล้วเติมน้ำมันประมาณ 5 กรัม ลงไป เขย่าและไทเทรตด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จนถึงจุดยุติ ซึ่งได้สารละลายสีชมพูคงตัว (5-10 นาที)
- 3) จดปริมาตรโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไทเทรต แล้วนำไปคำนวณหาค่าความเป็นกรด

วิธีการคำนวณ

ให้ g เป็นจำนวนกรัมของน้ำมันที่ใช้

ให้ V เป็นจำนวนมิลลิลิตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต

$$\text{จำนวนโมลของ KOH ที่ใช้} = 0.01V / 1000$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนมิลลิกรัมของ KOH} &= (0.01V / 1000) \times MW_{\text{KOH}} \times 1000 \\ &= (0.01V) \times 56 \end{aligned}$$

$$\text{ค่าความเป็นกรด} = \frac{(0.01V) \times 56}{g}$$

g

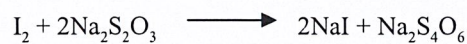
3.3.3.2 การวิเคราะห์หาเลขไอโอดีน (Iodine value)

การเตรียมสารละลายฮานส์ไอโอดีน

ละลายไอโอดีน 13.2 กรัม ในกรดอะซิติกกลั่น 1 ลิตรนำไปอุ่นให้ร้อนเพื่อช่วยให้ไอโอดีนละลายดีขึ้น เก็บสารละลายที่ได้ไว้ในขวดสีชาที่มีฝาปิดแน่น

วิธีทำ

- 1) นำขวดรูปกรวย (ล้างภายในด้วยคลอโรฟอร์ม) วางบนเครื่องชั่งปรับน้ำหนักให้เป็นศูนย์เติมน้ำมันประมาณ 0.3-1 กรัม
- 2) เติมคลอโรฟอร์ม 10 มิลลิลิตร แล้วเปิดสารละลายฮานส์ไอโอดีน 20 มิลลิลิตร ลงไปในขวดแล้ว ปิดจุกเขย่าให้เข้ากันและตั้งทิ้งไว้ในที่มีด 45 นาที (ให้ทำขวดเปรียบเทียบแบบลงค้ไปพร้อมกัน โดยทำเช่นเดียวกันแต่ไม่ใส่น้ำมัน)
- 3) เติม 10% โพแทสเซียมไอโอไดด์ลงไป 10 มิลลิลิตร แล้วเขย่าเพื่อให้ทำปฏิกิริยากับฮานส์ไอโอดีนที่เหลืออยู่ในชั้นคลอโรฟอร์ม ซึ่งจะได้อิโอดีนออกมาอยู่ในชั้นของโพแทสเซียมไอโอไดด์ (เห็นสารละลายเป็นสีน้ำตาลเข้ม)
- 4) ใช้น้ำกลั่น 25 มิลลิลิตร ชะล้างไอโอดีนที่ติดอยู่ที่ผนังขวดและฝาให้หมดแล้วรีบปิดฝา
- 5) นำไปไทเทรตกับโซเดียมไทโอซัลเฟตจนสีของไอโอดีนจางลง (เห็นเป็นสีน้ำตาลจางๆ อมเหลือง) แสดงว่าเหลือไอโอดีนอีกเพียงเล็กน้อย จึงเติมน้ำแป้งลงไปประมาณ 0.5-1 มิลลิลิตร สารละลายจะเป็นสีน้ำเงินแล้วไทเทรตต่อจนสีน้ำเงินหายไป จดปริมาตรไว้

วิธีการคำนวณ

ให้ A = มิลลิลิตรของ โซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการไทเทรตขวดตัวอย่าง

B = มิลลิลิตรของ โซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการไทเทรตขวดเปรียบเทียบ

จากสมการ 1 โมลของ ไอโอดีน = 2 โมลของ โซเดียมไทโอซัลเฟต

ดังนั้น จำนวนโมลของ ไอโอดีนที่ถูกดูดด้วยไขมัน = $\frac{1}{2} [0.2(B-A)/1000]$

น้ำหนักโมเลกุลของ ไอโอดีน = 254

จำนวนกรัมของ ไอโอดีนที่ถูกดูดด้วยไขมัน = $\frac{1}{2} [0.2(B-A)/1000] \times 254$
 $= 2.54(B-A)/100$

เนื่องจากเลขไอโอดีน = จำนวนกรัมของ ไอโอดีนที่ถูกดูดด้วยไขมัน 100 กรัม

g = จำนวนกรัมของ น้ำมันที่ใช้

ดังนั้น เลขไอโอดีน = $[2.54(B-A)/100] \times 100/g$

$= 2.54(B-A)/g$

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และออกไซด์ของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเบส และใช้เกลือควอเตอร์นารีแอมโมเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค โดยการนำเสนอผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลองของงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ตอนคือตอนที่ 1 ศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ ได้แก่ โครงสร้างและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา และลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ตอนที่ 2 เป็นการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์และศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ ได้แก่ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค และศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคเมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ และศึกษาถึงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน และตอนที่ 3 เป็นการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีและทดสอบสมบัติของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้

4.1 การศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

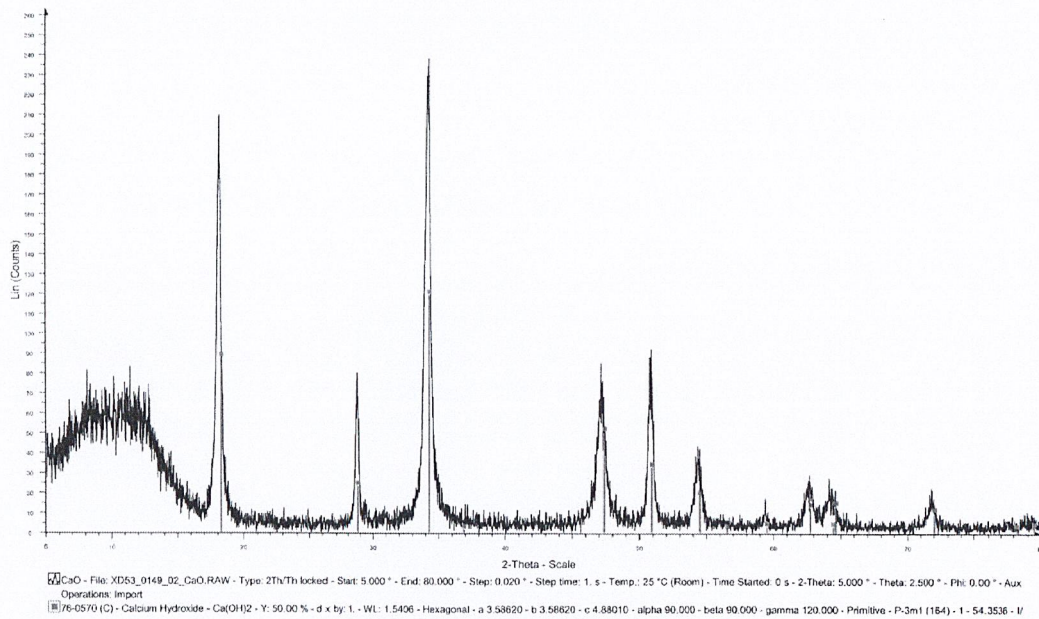
4.1.1 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ แคลเซียมออกไซด์ โดยแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือ

1. แคลเซียมออกไซด์เกรดวิเคราะห์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์
2. แคลเซียมออกไซด์เกรดวิเคราะห์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 และ 900 องศาเซลเซียส

เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที

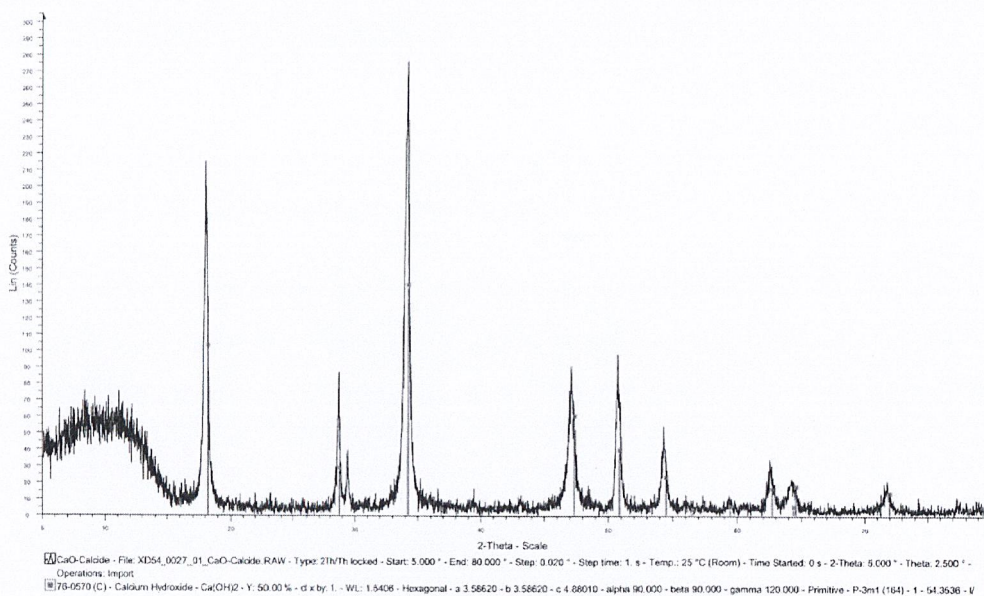
ในการศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 กลุ่ม จะใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD) รูปแบบเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของแคลเซียมออกไซด์ทั้งสองกลุ่ม แสดงดังรูปที่ 4.1 ถึงรูปที่ 4.3



เทียบมาตรฐานกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์

รูปที่ 4.1 รูปแบบเอกซเรย์ดิฟแฟรคชั่น ของแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์

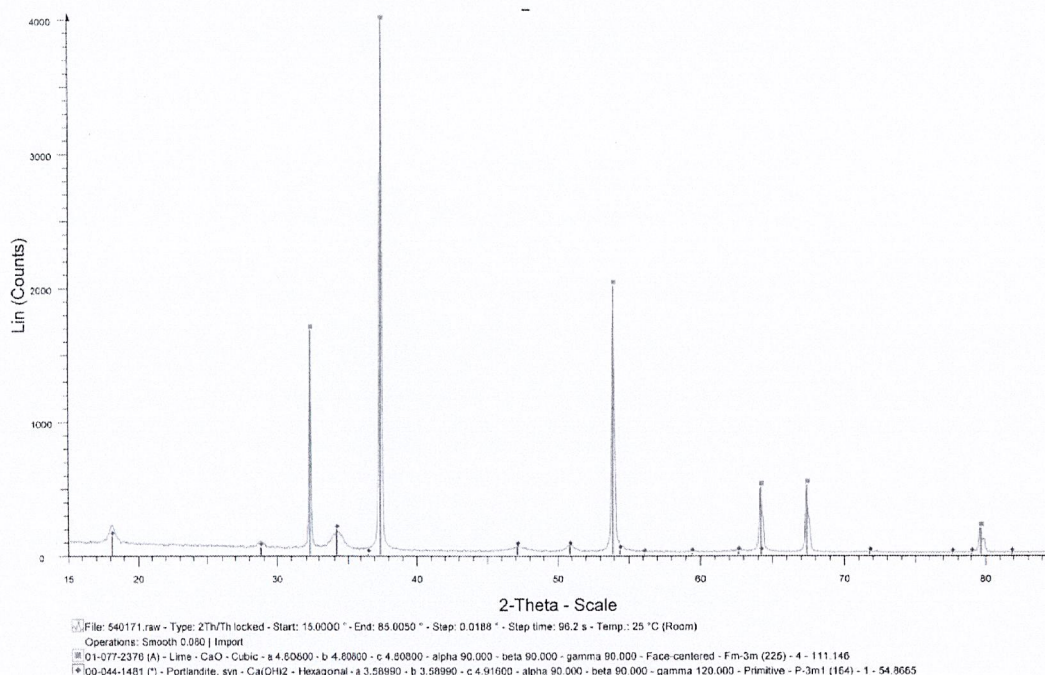
จากรูปที่ 4.1 พบว่าที่มุม $2\theta = 18.2^{\circ}, 28.7^{\circ}, 34.2^{\circ}, 47.2^{\circ}, 50.9^{\circ}, 54.4^{\circ}, 59.3^{\circ}, 62.7^{\circ}, 64.5^{\circ}$ และ 72° แสดงให้เห็นถึงรูปแบบความเป็นผลึกสูงของแคลเซียมไฮดรอกไซด์



เทียบมาตรฐานกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์

รูปที่ 4.2 รูปแบบเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน ของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที

จากรูปที่ 4.2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที พบว่าที่มุม $2\theta = 18.1^{\circ}, 28.7^{\circ}, 34.1^{\circ}, 47.1^{\circ}, 50.1^{\circ}, 54.4^{\circ}, 62.7^{\circ}, 64.3^{\circ}$ และ 71.8° แสดงให้เห็นถึงรูปแบบความเป็นผลึกสูงของแคลเซียมไฮดรอกไซด์



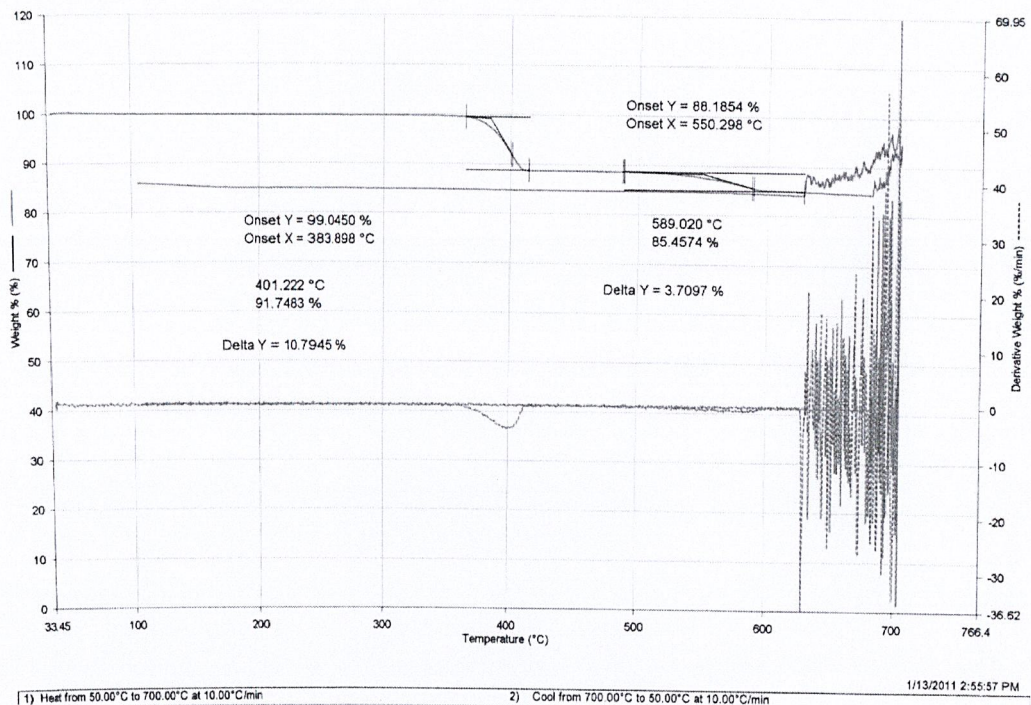
รูปที่ 4.3 รูปแบบเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน ของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที

จากรูปที่ 4.3 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที พบว่าที่มุม $2\theta = 32.2^\circ, 37.4^\circ, 53.9^\circ, 64.1^\circ, 67.4^\circ$ และ 79.9° แสดงให้เห็นถึงรูปแบบความเป็นผลึกสูงของแคลเซียมออกไซด์ และมุมที่ $2\theta = 18.1^\circ, 28.7^\circ, 34.1^\circ, 47.2^\circ, 50.9^\circ, 59.5^\circ, 62.7^\circ$, และ 64.1° แสดงให้เห็นถึงรูปแบบความเป็นผลึกสูงของแคลเซียมไฮดรอกไซด์

จากรูปที่ 4.1-4.3 พบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีรูปแบบการเป็นผลึกที่แสดงถึงพื้นผิวที่เป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ส่วนแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส มีรูปแบบการเป็นผลึกที่แสดงว่ามีพื้นผิวส่วนใหญ่เป็นแคลเซียมออกไซด์ และมีแคลเซียมไฮดรอกไซด์ปริมาณเล็กน้อย เนื่องจากผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง ทำให้ความชื้นและน้ำจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์สลายตัวออกไปมากกลายเป็นแคลเซียมออกไซด์

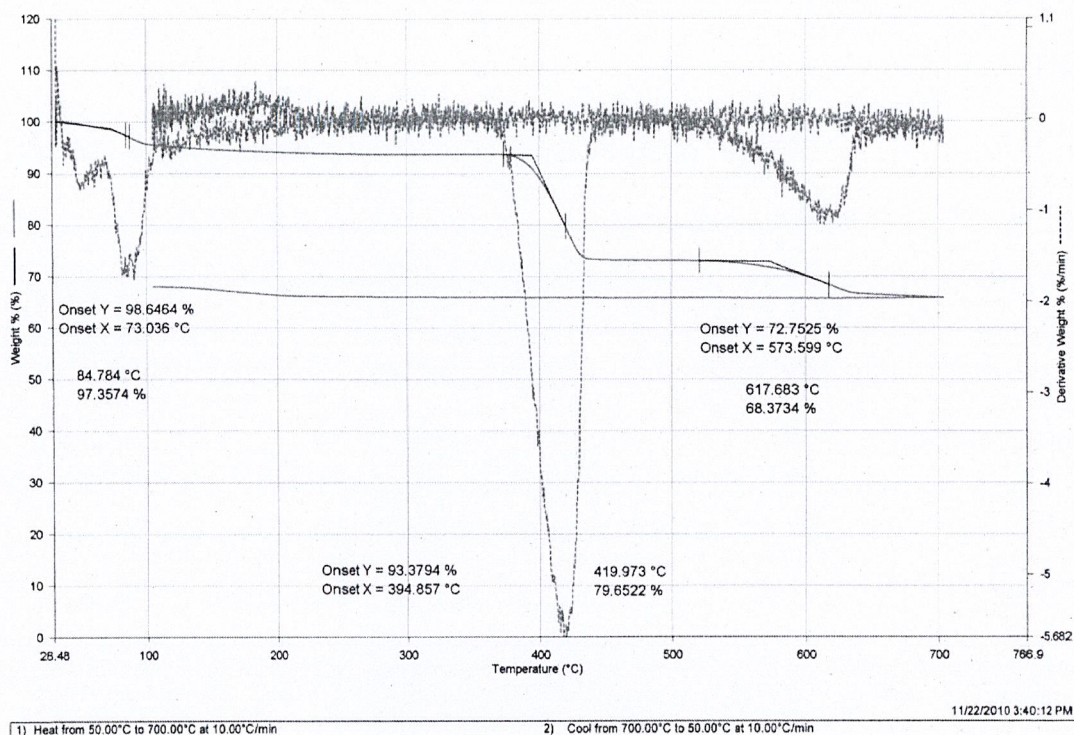
4.1.2 การตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อสารได้รับความร้อน

ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์และไม่ผ่านการแคลไซน์ จะถูกนำมาตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อได้รับความร้อน โดยใช้เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) เพื่อศึกษาถึงช่วงอุณหภูมิที่น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยามีการสูญหายไป ดังแสดงในรูปที่ 4.4 สำหรับแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ รูปที่ 4.5 สำหรับแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และรูปที่ 4.6 สำหรับแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส



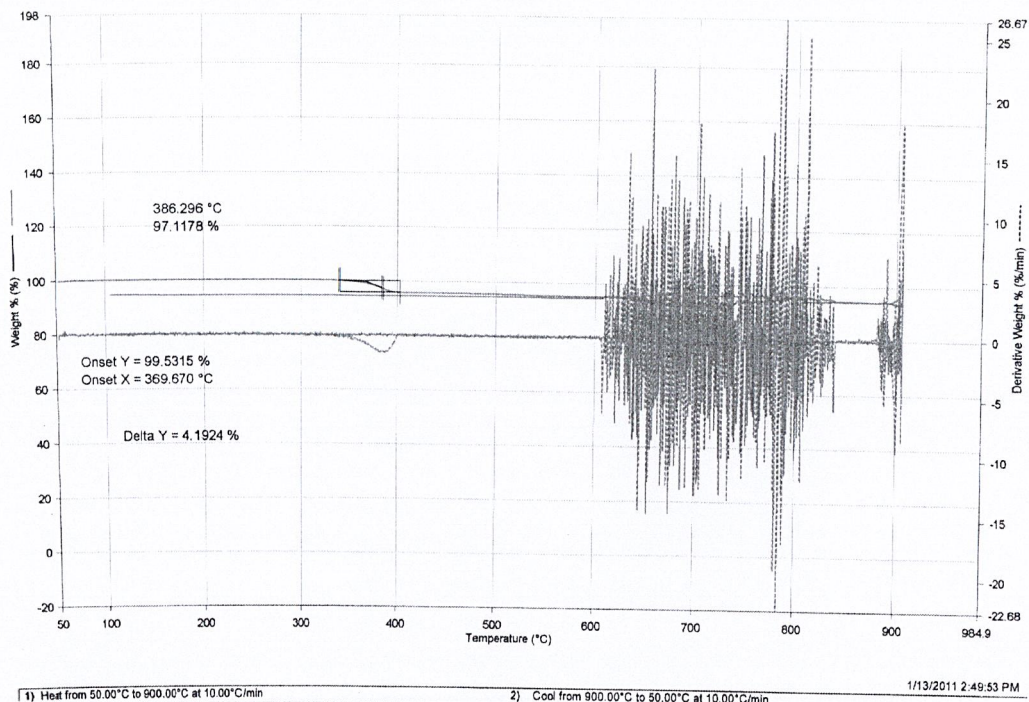
รูปที่ 4.4 เทอร์โมแกรมจาก TGA ของแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์

จากรูปที่ 4.4 พบว่าแคลเซียมออกไซด์มีเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่หายไป 10.79 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 401.22 องศาเซลเซียส โดยโมเลกุลของสารที่หายไป คือ น้ำ (H_2O) ซึ่งสลายตัวจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) ที่อยู่บนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์



รูปที่ 4.5 เทอร์โมแกรมจาก TGA ของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.5 พบว่าแคลเซียมออกไซด์มีเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่หายไป 4.62 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 86.09 องศาเซลเซียส โดยโมเลกุลของสารที่หายไป คือ น้ำ (H_2O) ซึ่งเกาะอยู่บนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ และมีเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่หายไป 20.43 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 401.22 องศาเซลเซียส โดยโมเลกุลของสารที่หายไป คือ น้ำ (H_2O) ซึ่งสลายตัวจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) ที่อยู่บนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์



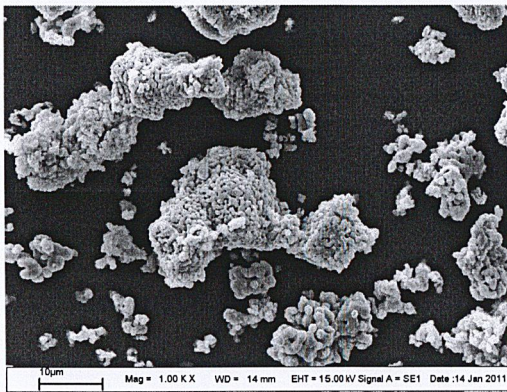
รูปที่ 4.6 เทอร์โมแกรมจาก TGA ของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.6 พบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส มีการสลายตัว โดยมีเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่หายไป 4.19 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 386.30 องศาเซลเซียส โดยโมเลกุลของสารที่หายไป คือ น้ำ (H_2O) ซึ่งสลายตัวจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) ที่อยู่บนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์

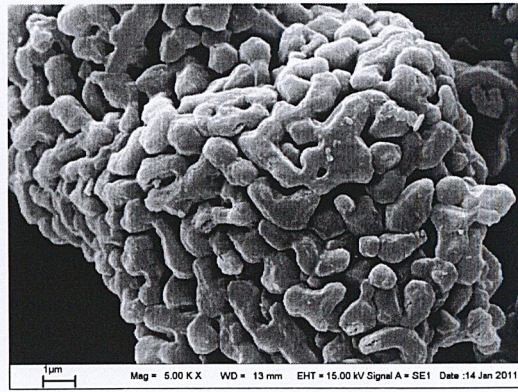
จากรูปที่ 4.4-4.6 จะเห็นได้ว่าการสลายตัวของน้ำ ซึ่งอาจเกิดจากความชื้นในอากาศ จึงอาจทำให้แคลเซียมออกไซด์เปลี่ยนเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์บางส่วน โดยแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จะมีความชื้นและแคลเซียมไฮดรอกไซด์อยู่บนพื้นผิวมากที่สุด ส่วนแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส มีเพียงแคลเซียมไฮดรอกไซด์ปริมาณเล็กน้อยแต่ไม่มีความชื้นอยู่บนพื้นผิว

4.1.3 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยารูปร่าง

นำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ทั้ง 3 ตัวอย่าง มาทำการศึกษาลักษณะพื้นผิว โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ซึ่งได้แก่ รูปที่ 4.7 แคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ รูปที่ 4.8 แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และรูปที่ 4.9 แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ด้วยกำลังขยาย (ก) 1,000 เท่าและ (ข) 5,000 เท่า

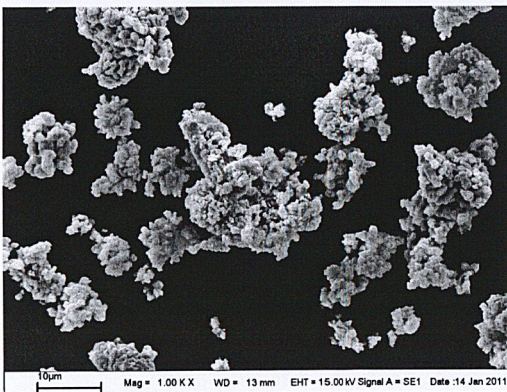


(ก) กำลังขยาย 1,000 เท่า

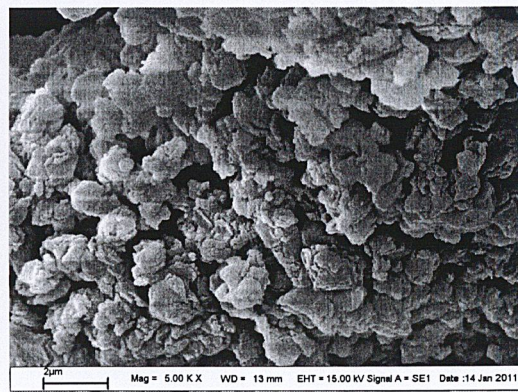


(ข) กำลังขยาย 5,000 เท่า

รูปที่ 4.7 ภาพแสดงลักษณะพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

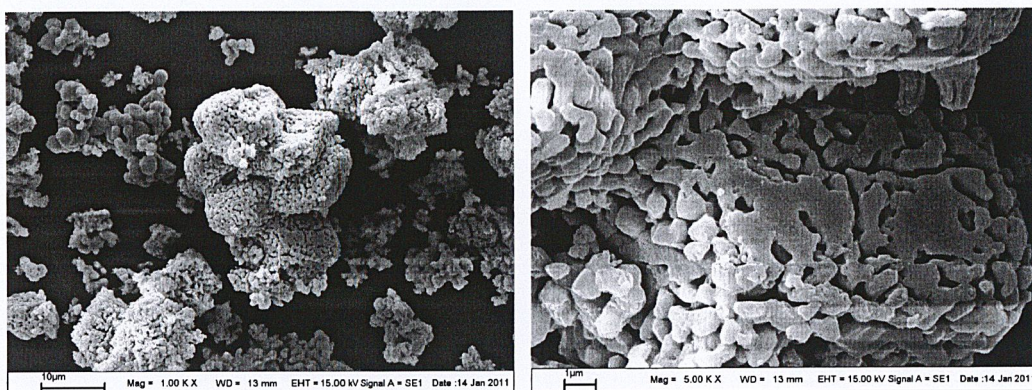


(ก) กำลังขยาย 1,000 เท่า



(ข) กำลังขยาย 5,000 เท่า

รูปที่ 4.8 ภาพแสดงลักษณะพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



(ก) กำลังขยาย 1,000 เท่า

(ข) กำลังขยาย 5,000 เท่า

รูปที่ 4.9 ภาพแสดงลักษณะพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

จากรูปที่ 4.7–4.9 พบว่า ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า และ 5,000 เท่า เมื่อเปรียบเทียบระหว่างแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์กับแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ พบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์มีการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น ในขณะที่แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีลักษณะพื้นผิวที่มีความขรุขระมากขึ้น เนื่องจากการแคลไซน์จะทำให้หน้าที่อยู่ในโครงสร้างและความชื้นบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์สลายตัวไป ซึ่งจะทำให้เกิดรูพรุนและพื้นที่ผิวที่มากขึ้น ส่วนแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสมีการเกาะกลุ่มกันมากขึ้น อาจเกิดจากเมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดการหลอมรวมกันเมื่อได้รับความร้อน แคลเซียมออกไซด์ที่ได้จึงมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนที่หลอมติดกันมากขึ้นทำให้มีรูพรุนและพื้นที่ผิวดลดลง

4.2 การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

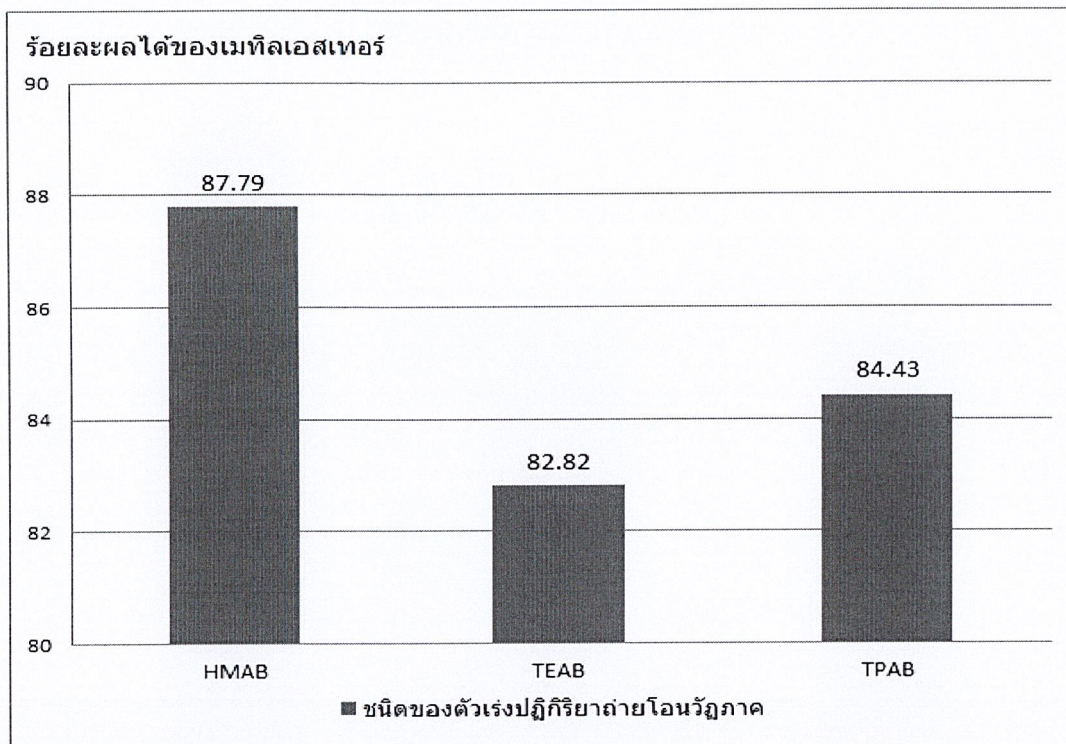
4.2.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่มีต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์

ในการศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค จะกำหนดให้อัตราส่วนโดยโมล เมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงที่ที่ 4:1 โดยโมล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบสคงที่ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคคงที่ที่ร้อยละ 0.0025 โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน 5 นาที ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 55-60 องศาเซลเซียส ผลการทดลองเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค	อัตราส่วนโดยโมล เมทานอลต่อน้ำมัน	ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค (%mole)	ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยา KOH (%w/w)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์
HMAB	4:1	0.0025	1	5	87.79
TEAB	4:1	0.0025	1	5	82.82
TPAB	4:1	0.0025	1	5	84.43

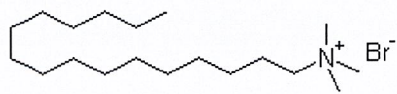
จากตารางที่ 4.1 นำมาสร้างกราฟระหว่างชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคกับร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ (% yield) ได้ดังรูปที่ 4.10



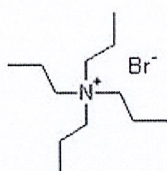
รูปที่ 4.10 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายไอออนวัญภาคที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

จากรูปที่ 4.10 พบว่าเมื่อใช้เฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (HMAB) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายไอออนวัญภาค จะได้รับร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มากที่สุดถึงร้อยละ 87.79 เป็นเพราะว่าเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์มีโครงสร้างของแคทไอออนที่ไม่สมมาตร คือมีหมู่แอลคิลขนาดใหญ่หนึ่งหมู่ (เฮกซะเดคซิล) และหมู่แอลคิลขนาดเล็กสามหมู่ (เมทิล) ทำให้เฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์มีโครงสร้างแบบเปิด (ดังรูป 4.11) จึงเกิดการแลกเปลี่ยนแอนไอออนได้ง่าย และมีความเป็นไลโปฟิลิก (lipophilic) สูงทำให้สามารถเข้ากันได้กับวัญภาคอินทรีย์ อีกทั้งการที่แคทไอออนมีขนาดใหญ่ทำให้มีระยะห่างระหว่างแคทไอออนกับแอนไอออนซึ่งเป็นคู่ไอออน (Q^+X^-) มาก แอนไอออนจึงเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับเมทอกไซด์ (H_3CO^-) ได้ดี เกิดเป็นควอเตอร์นารีแอมโมเนียมเมทอกไซด์ ($Q^+H_3CO^-$) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันปาล์ม ดังรูปที่ 4.12

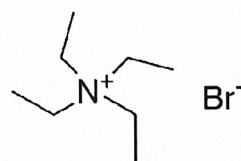
ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายไอออนวัญภาค HMAB จึงมีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์



(ก) HMAB



(ข) TPAB



(ค) TEAB

รูปที่ 4.11 สูตร โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน (ก) HMAB (ข) TPAB (ค) TEAB

วัฏภาคที่ไม่มีขั้ว เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์และได้ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมไดคลีเซอไรด์ ($Q^+R_2O^-$) ซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับโพแทสเซียมเมทอกไซด์ ($H_3CO^-K^+$) ได้อีก เกิดเป็นควอเตอร์นารีแอมโมเนียมเมทอกไซด์ ($Q^+H_3CO^-$) ซึ่งสามารถกลับไปเกิดปฏิกิริยาได้อีก และโพแทสเซียมไดคลีเซอไรด์ที่ได้ยังสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดเป็นไดคลีเซอไรด์ ($H^+R_2O^-$) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับควอเตอร์นารีแอมโมเนียมเมทอกไซด์ได้อีก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์และควอเตอร์นารีแอมโมเนียมออกไซด์ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้เช่นเดียวกับควอเตอร์นารีแอมโมเนียมไดคลีเซอไรด์

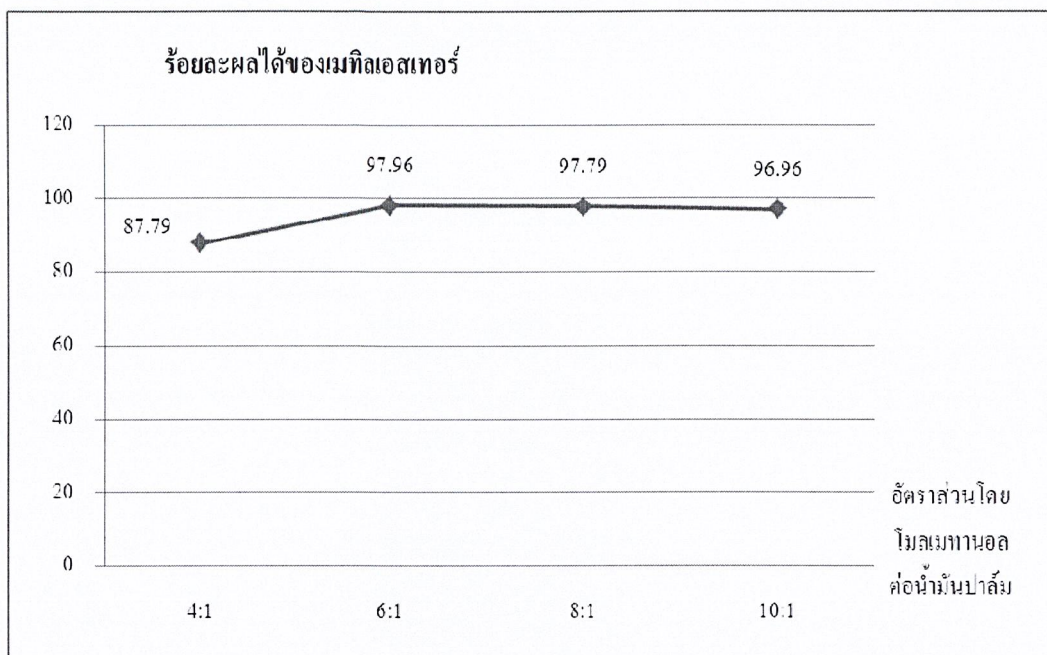
4.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่มีต่อร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

ในการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่มีต่อร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ โดยกำหนดให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบสคงที่ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค HMAB คงที่ที่ร้อยละ 0.0025 โดยโมลเทียบกับน้ำหนักน้ำมันปาล์ม และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน 5 นาที ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 55-60 องศาเซลเซียส ผลการทดลองเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และใช้ HMAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค

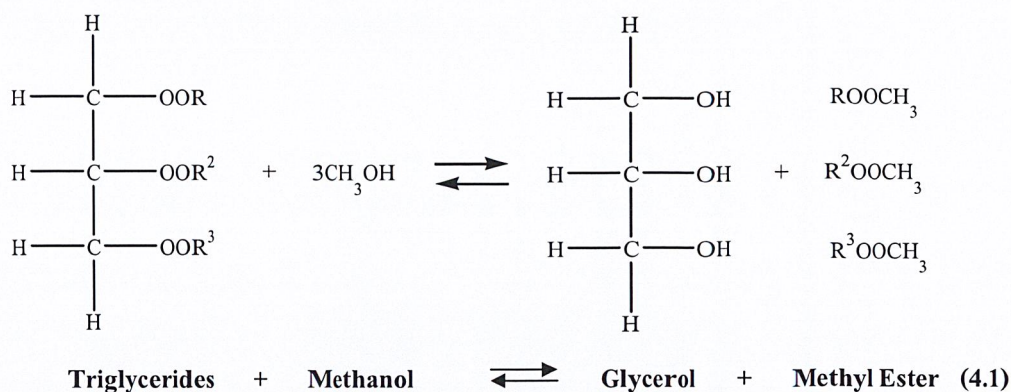
ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค (%mole)	ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยา KOH (%w/w)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์
HMAB	4:1	0.0025	1	5	87.79
HMAB	6:1	0.0025	1	5	97.96
HMAB	8:1	0.0025	1	5	97.79
HMAB	10:1	0.0025	1	5	96.96

จากตารางที่ 4.2 นำมาสร้างกราฟระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มกับร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ (% yield) ได้ดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มกับร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ HMAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค

จากรูปที่ 4.13 พบว่าเมื่อใช้ KOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และ HMAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเพิ่มขึ้นจาก 4:1 เป็น 6:1 เนื่องจากปริมาณเมทานอลที่มากเกินไปจะสามารถทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้เลื่อนไปทางด้านของผลิตภัณฑ์ จึงส่งผลให้ได้เมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น ดังสมการ (4.1)



จากสมการ (4.1) จะเห็นได้ว่าจะต้องใช้ 3 โมลของเมทานอล และ 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ เพื่อที่จะได้ 3 โมล ของเมทิลเอสเทอร์กับ 1 โมลของกลีเซอรอล โดยอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันที่ 6:1 เป็นอัตราส่วนที่ทำให้ได้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มากที่สุด และเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันสูงกว่า 6:1 จะทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าเกือบคงที่ เนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันที่ 6:1 มีปริมาณเมทานอลเพียงพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเกิดได้อย่างสมบูรณ์และทำให้ระบบเข้าสู่สมดุลแล้ว

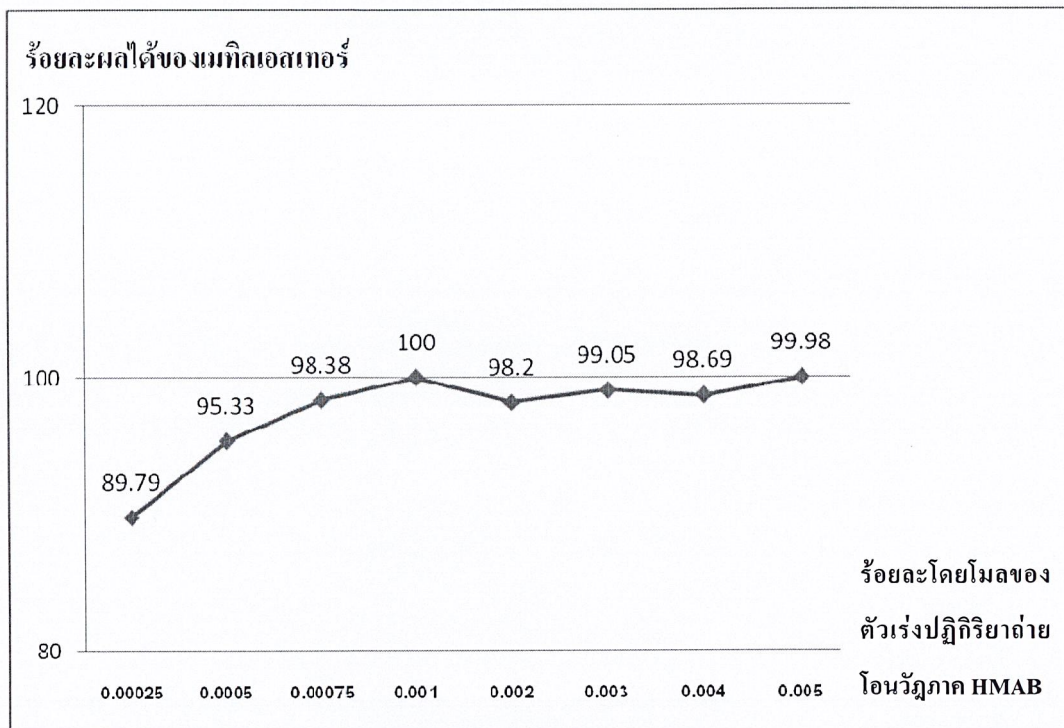
4.2.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวิญญากาศที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์

ในการศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวิญญากาศที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ โดยกำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงที่ที่ 6:1 โดยโมล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบสคงที่ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักน้ำมันปาล์ม และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ริฟิเคชัน 5 นาที ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 55-60 องศาเซลเซียส ผลการทดลองเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวิญญากาศเฮกซะเดคซิล ไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ แสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน (%mole)	ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยา KOH (%w/w)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์
HMAB	6:1	0.00025	1	5	89.79
HMAB	6:1	0.0005	1	5	95.33
HMAB	6:1	0.00075	1	5	98.38
HMAB	6:1	0.001	1	5	100.00
HMAB	6:1	0.002	1	5	98.20
HMAB	6:1	0.003	1	5	99.05
HMAB	6:1	0.004	1	5	98.69
HMAB	6:1	0.005	1	5	99.98

จากตารางที่ 4.3 นำมาสร้างกราฟระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนกับร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ (% yield) ได้ดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายไอออนวัญภาคกับร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

จากรูปที่ 4.14 พบว่าเมื่อใช้เฮกซะเดคซิล ไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายไอออนวัญภาค ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายไอออนวัญภาคเพิ่มขึ้น จนกระทั่งตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายไอออนวัญภาคมีปริมาณร้อยละ 0.001 โมล จะทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าสูงที่สุด คือ ร้อยละ 100 แต่อย่างไรก็ตามการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายไอออนวัญภาคมากเกินไป ร้อยละ 0.00075 โมล จะทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าเกือบคงที่ ทั้งนี้เนื่องมาจากในการศึกษานี้ใช้ปริมาณน้ำมันปาล์มเมทานอลและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในสัดส่วนที่คงที่ ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายไอออนวัญภาคร้อยละ 0.00075 โดยโมล จึงเพียงพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเกิดได้สมบูรณ์ การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายไอออนวัญภาคในปริมาณที่สูงขึ้นจึงไม่มีความจำเป็นที่จะทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้นได้อีก เนื่องจากในระบบมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายไอออนวัญภาคที่มากพอแล้ว ดังนั้น ร้อยละโดยโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายไอออนวัญภาค HMAB ที่เหมาะสม คือ 0.00075 โมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม

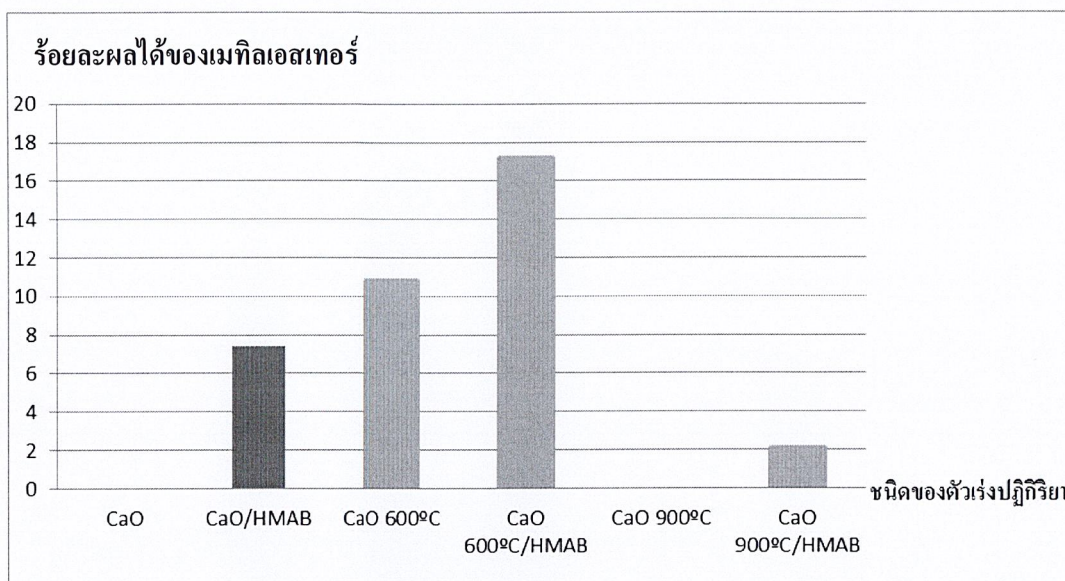
4.2.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวิฤภาคที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ในการศึกษานี้จะกำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงที่ที่ 6:1 โดยโมล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบสคงที่ที่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวิฤภาคคงที่ที่ร้อยละ 0.0025 โมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ริฟิเคชัน 30 นาที ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 55-60 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ CaO ที่ผ่านการแคลไซน์และไม่ผ่านการแคลไซน์ ผลการทดลองเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวิฤภาคเฮกซะเดคซิลไดรเมทิลแอม โมเนียม โบรไมด์ ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส	ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค (%mole)	ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาเบส (%w/w)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์
CaO	-	6:1	0.0025	2	30	0.00
CaO	HMAB	6:1	0.0025	2	30	7.43
treated-CaO at 600°C	-	6:1	0.0025	2	30	10.80
treated-CaO at 600°C	HMAB	6:1	0.0025	2	30	17.19
treated-CaO at 900°C	-	6:1	0.0025	2	30	0.00
treated-CaO at 900°C	HMAB	6:1	0.0025	2	30	2.12

จากตารางที่ 4.4 นำมาสร้างกราฟระหว่างชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยากับร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ (% yield) ได้ดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยากับร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

จากรูปที่ 4.15 จะเห็นได้ว่ากรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนมวลสาร ปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ริฟิเคชันที่ใช้ CaO ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และ CaO ที่แคลไซน์ 900°C จะไม่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ออกมา ในขณะที่ปฏิกิริยาซึ่งใช้ CaO ที่แคลไซน์ 600°C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเบส จะให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เพียง 10.80 สาเหตุที่เป็นเช่นนี้น่าจะมาจาก การแคลไซน์ CaO ที่อุณหภูมิ 600°C จะทำให้เกิดการสลายตัวของน้ำออกจากพื้นผิวของ CaO ทำให้เกิดพื้นที่ผิวที่มีความว่องไวมากขึ้น จึงสามารถดูดซับน้ำได้มากขึ้นและเปลี่ยนพื้นผิวของ CaO เป็น Ca(OH)_2 ได้มากขึ้น ซึ่งอาจเป็นสาเหตุมาจากการใช้เวลาและอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่น้อยเกินไป ทำให้ยังคงมีความชื้นอยู่บนพื้นผิวของ CaO โดย Ca(OH)_2 สามารถละลายในเมทานอลเกิดเป็นแคลเซียมเมทอกไซด์ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบเอกพันธ์ได้ ส่วน CaO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C นั้น อาจทำให้อนุภาคของ CaO เกิดการหลอมรวมตัวกัน ส่งผลให้ CaO มีพื้นที่ผิวสำหรับทำปฏิกิริยาลดลง จึงมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง

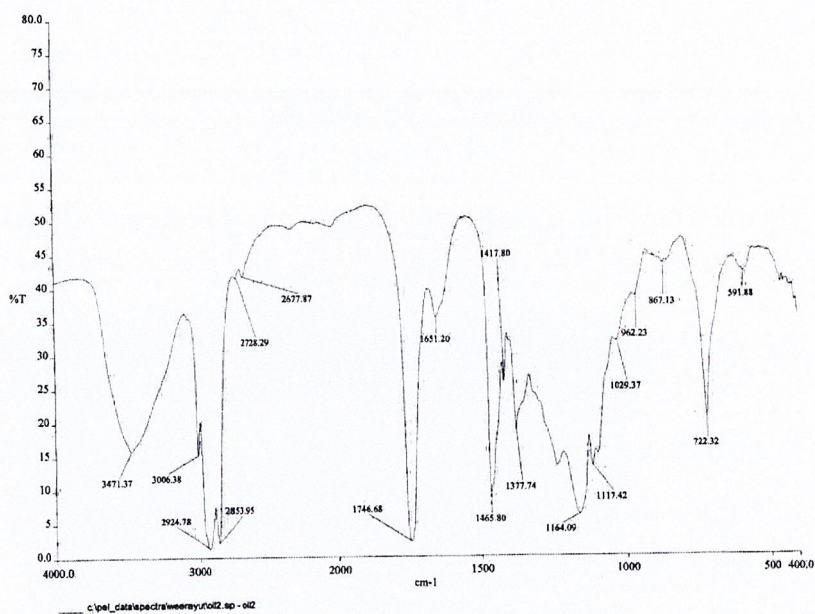
สำหรับกรณีที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนมวลสารชนิด HMAB ลงไปพร้อมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ จากรูปที่ 4.15 จะเห็นได้ว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นสูงกว่ากรณีไม่มีการเติม HMAB สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ทุกชนิด โดยเมื่อใช้ร่วมกับ CaO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 600°C สามารถเพิ่มร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เป็น 17.19

4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีและทดสอบสมบัติของเมทิลเอสเทอร์

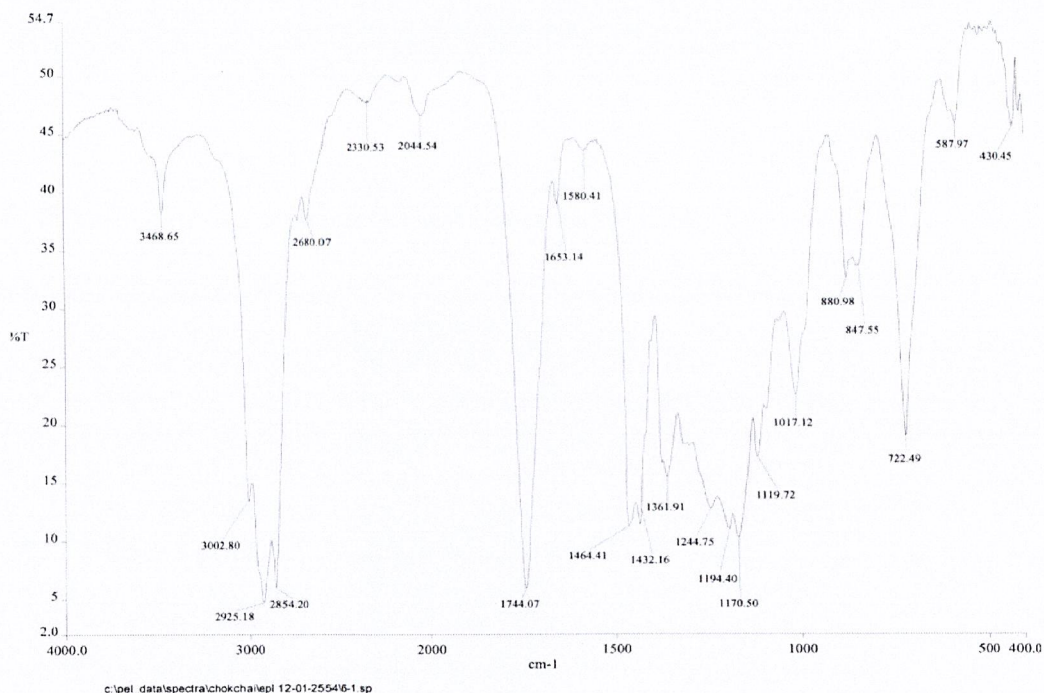
นำเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนมาทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์ด้วยเทคนิคฟูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมทรีและเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตเมทรี

4.3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์โดยใช้เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR)

สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มก่อนทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน และเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งทำการตรวจวัดด้วยเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ แสดงดังรูปที่ 4.16 และ 4.17 ตามลำดับ



รูปที่ 4.16 สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มจากเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์



รูปที่ 4.17 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อ น้ำมัน 6:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนร้อยละ 0.0025 mole ร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ 1%w/w เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

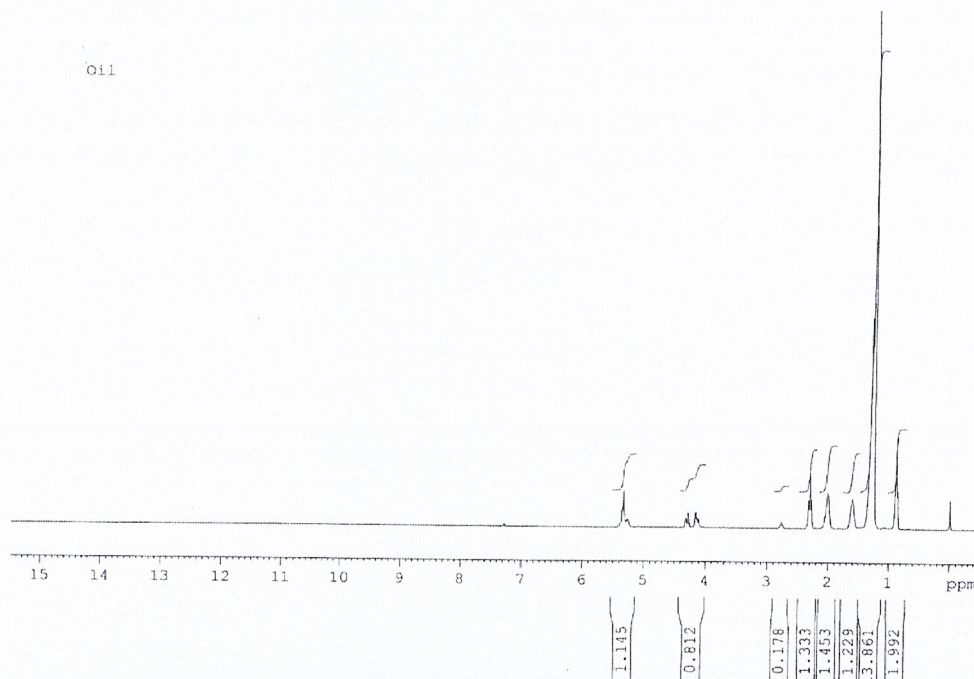
จากรูปที่ 4.16 - 4.17 แสดงหมู่ฟังก์ชันของน้ำมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์ที่การดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆ ดังตารางที่ 4.5

ตาราง 4.5 แสดงหมู่ฟังก์ชันของน้ำมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์ที่การดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆ

Absorption frequency (cm ⁻¹)	Group	Remarks
3100-3000	alkene	Unsat C-H stretching
3000-2800	alkane	Sat C-H stretching
~1740	ester	Carbonyl ester
1470-1400	alkane	C-H bending for CH ₂
1375	alkane	C-H bending for CH ₃
1300-1200	ester	C-O stretching
1250,1100	ester	C-O-C ester

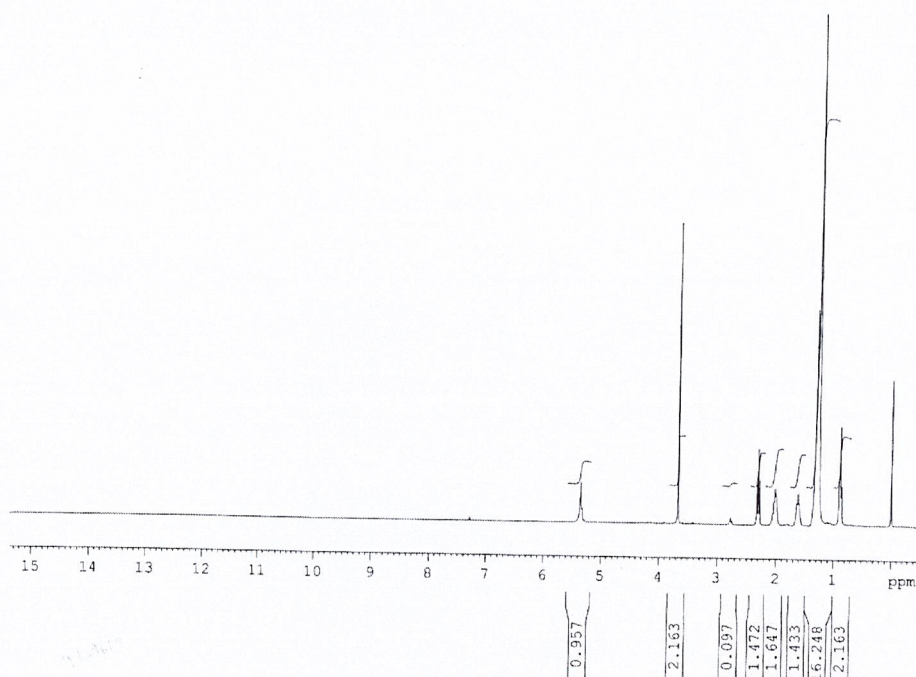
หมายเหตุ ที่ความถี่ 3,470-3,440 cm^{-1} อาจจะเป็นสัญญาณที่มาจากกรดไขมันอิสระและความชื้นของ KBr แสดงดังภาคผนวก รูปที่ ค.8

4.3.2 ลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซล โดยใช้เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrophotometer, NMR)



รูปที่ 4.18 สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มจากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

จากรูปที่ 4.18 แสดงถึง $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ เมทิลโปรตอน ($\text{CH}_3\text{-C-}$) และ เมทิลีนโปรตอน ($\text{-C-CH}_2\text{-C-}$) ที่ δ 0.85-0.88 และ 1.25-1.30 ppm, สเปกตรัมของ $\text{-CH}_2\text{-C-COO-C-}$ ที่ δ 1.61 ppm, สเปกตรัมของ $\text{-CH}_2\text{-C=C}$ ที่ δ 2.01-2.05 ppm, สเปกตรัมของ $\text{-CH}_2\text{-COO-C-}$ ที่ δ 2.28-2.33 ppm, สเปกตรัมของ $\text{-C=C-CH}_2\text{-C=C-}$ ที่ δ 2.74-2.76 ppm, สเปกตรัมของ $\text{-CH}_2\text{-OOC-R}$ และ -CH-OOC-R ที่ δ 4.11-4.17 และ 4.27-4.32 ppm, สเปกตรัมของ -CH=CH- ที่ δ 5.26-5.35 ppm



รูปที่ 4.19 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อ น้ำมัน 6:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนไฮดรอกไซด์ไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.0025 mole ร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยา KOH 1%w/w เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์มจากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

จากรูปที่ 4.19 แสดงถึง $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ เมทิลโปรตอน ($\text{CH}_3\text{-C-}$) และ เมทิลีนโปรตอน ($\text{-C-CH}_2\text{-C-}$) ที่ δ 0.83-0.85 และ 1.25-1.30 ppm, สเปกตรัมของ $\text{-CH}_2\text{-C-COO-C-}$ ที่ δ 1.59 ppm, สเปกตรัมของ $\text{-CH}_2\text{-C=C}$ ที่ δ 1.97-2.06 ppm, สเปกตรัมของ $\text{-CH}_2\text{-COO-C-}$ ที่ δ 2.27-2.33 ppm, สเปกตรัมของ $\text{-C=C-CH}_2\text{-C=C-}$ ที่ δ 2.75-2.77 ppm, สเปกตรัมของ เมทิลเอสเทอร์ (-R-COO-CH_3) ที่ δ 3.66 ppm, สเปกตรัมของ -CH=CH- ที่ δ 5.33-5.36 ppm

จากรูปที่ 4.18-4.19 เมื่อนำน้ำมันปาล์มมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันกับเมทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนไฮดรอกไซด์ไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.0025 โมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมัน ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพังก์โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จะพบว่าตำแหน่งโปรตอนของ $\text{-CH}_2\text{-OOC-R}$ และ -CH-OOC-R ในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ที่ δ 4.11-4.17 และ 4.27-4.32 ppm หายไปเกิดเป็น

ตำแหน่งโปรตอนของ $-R-COO-CH_3$ ในโมเลกุลของเมทิลเอสเทอร์ขึ้นมาแทนที่ δ 3.66 ppm สำหรับที่สถานะอื่นๆ ผลที่ได้เป็นไปในทางเดียวกันโดยแสดงในภาคผนวก ข.

4.3.3 การทดสอบสมบัติของเมทิลเอสเทอร์

หลังจากทำการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์แล้ว นำเมทิลเอสเทอร์มาทำการทดสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่ เลขไอโอดีนและค่าความเป็นกรด ซึ่งผลที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานตามเกณฑ์ที่กฎหมายกำหนดโดยกล่าวไว้แล้วในบทที่ 2

ตารางที่ 4.6 ค่าความเป็นกรดและเลขไอโอดีนของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส	ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน (%w/w)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ค่าความเป็นกรด (mg KOH/g)	เลขไอโอดีน (g Iodine /100 g)
KOH	HMAB	4:1	0.0025	5	0.28	11.30
KOH	HMAB	6:1	0.0025	5	0.24	9.99
KOH	HMAB	6:1	0.0010	5	0.15	10.37
KOH	HMAB	6:1	0.0010	5	0.14	11.27

จากตารางที่ 4.6 จะเห็นได้ว่า เมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะต่างๆ มีค่าความเป็นกรดในช่วง 0.14-0.28 มิลลิกรัม KOH/กรัม และเลขไอโอดีนในช่วง 9.99-11.30 กรัมไอโอดีน/100 กรัม ซึ่งพบว่าค่าความเป็นกรดและเลขไอโอดีนอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซล นั่นคือจะต้องมีค่าความเป็นกรดไม่สูงกว่า 0.5 มิลลิกรัม KOH/กรัม และค่าเลขไอโอดีนไม่สูงเกิน 120 กรัมไอโอดีน/100 กรัม

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ ตามลำดับ และทำการศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลกระทบต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่า

1. สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 6:1 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ KOH ปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ปริมาณร้อยละ 0.00075 โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม ที่อุณหภูมิ 55-60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาคเตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์และเตตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่าแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ได้ผ่านการแคลไซน์และแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เมื่อใช้และไม่ใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวัฏภาค
4. สมบัติด้านเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ เลขไอโอดีนและค่าความเป็นกรด อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีราคาแพง อาจส่งผลต่อต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซล ดังนั้นในโอกาสต่อไป อาจมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนชนิดอื่นที่มีราคาถูกกว่ามาทำการศึกษา เช่น พอลิเอทิลีน ไกลคอล เพื่อลดต้นทุนการผลิต
2. ควรลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ใช้ และเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาแทน เพื่อลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลและลดความผิดพลาดอันเนื่องมาจากการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยเกินไป
3. ควรมีการทำการทดลองซ้ำ เพื่อลดความผิดพลาดของร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้
4. ควรเพิ่มเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธุ์ เพื่อให้ความชื้นละลายตัวออกไปได้อย่างสมบูรณ์ และไม่ควรรู้สึกอุณหภูมิในการแคลไซน์สูงเกินไปเนื่องจากอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธุ์ที่เกิดการหลอมรวมกัน ทำให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาลดลง

เอกสารอ้างอิง

- [1] Hobson, G.D. **“Modern Petroleum Technology Part 2”**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons (1984) 821-823.
- [2] [Online]. Available: <http://www.biothai.net/news/view.php?id=3601>
- [3] สถาบันวิจัยพลังงาน. **น้ำมันพืชกับเครื่องยนต์ดีเซล**. [Online]. Available: <http://www.thaibiodiesel.com/thaistory5.html>
- [4] คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล. **ไบโอดีเซลกับการใช้งาน**. [Online]. Available: <http://www.vcharkarn.com/include/article/showarticle.php?Aid=409&page=2>
- [5] Kusdiana, D. and Saka, Sh. **“Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment”**. Journal of Bioresource Technology 91 (2004) 289-295.
- [6] Zhang, Y., Stanculescu, M. and Ikura, M. **“Rapid transesterification of soybean oil with phase transfer catalysts”**. Applied Catalysis A: General 366 (2009) 176–183
- [7] Ma, F. and Hanna, M.A. **“Biodiesel Production: A Review”**. Bioresource Technology 70 (1999) 1-15.
- [8] Lertsathapornsuk, V., Pairintra, R., Aryusuk, K. and Krisnangkura, K. **“Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator”**. Fuel Processing Technology 89 (2008) 1330–1336
- [9] Schuchardt, U., Sercheli, R. and Vargas, R.M. **“Transesterification of vegetable oils: a review”**. J Bras Chem Soc 9 (1998) 199-210.
- [10] Dmytryshyn, S.L., Dalai, A.K., Chaudhari, S.T., Mishra, H.K. and Reaney, M.K. **“Synthesis and characterization of vegetable oil derived ester: evaluation for their diesel additive properties”**. Bioresource Technology 92 (2004) 55-64.
- [11] Weiliang, C., Hengwen, H. and Jingchang, Z. **“Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent”**. Fuel 84 (2005) 347-351.
- [12] Ayhan, D. **“Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey”**. Energy Conversion and Management 44 (2003) 2093-2098.

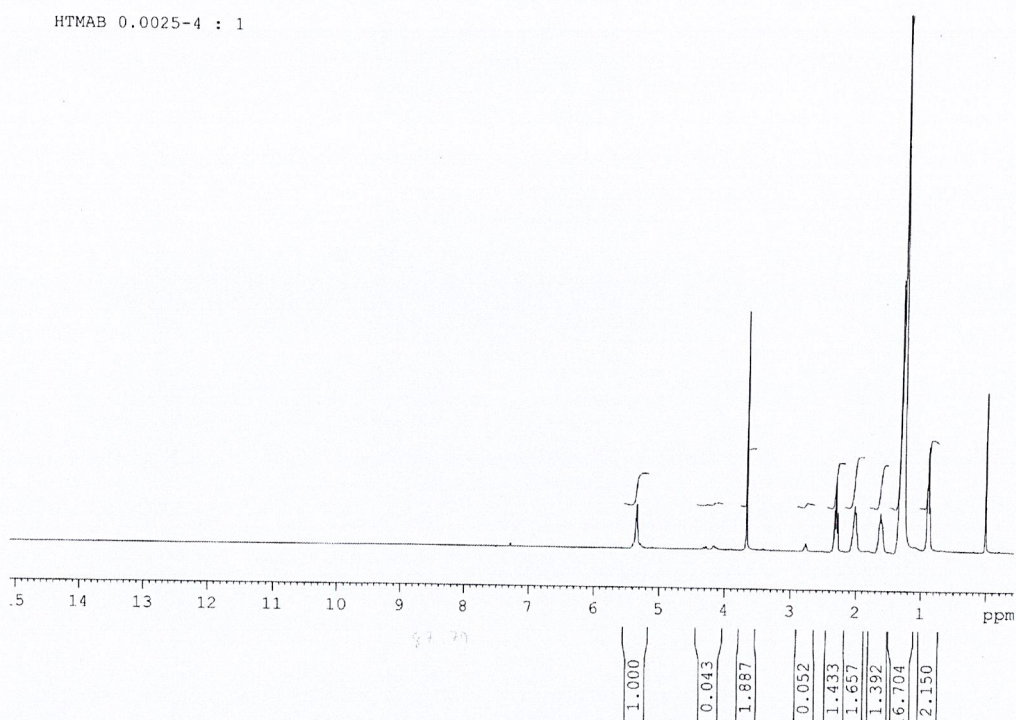
- [13] **Types of catalytic reactions**, [Online]. Available:
<http://www.chemguide.co.uk/physical/catalysis/introduction.html>
- [14] Sanjeev, D. N. and Doraiswamy, L.K. “**Phase Transfer Catalysis: Chemistry and Engineering**”. *AIChE Journal* 44 (1998) 612-646.
- [15] ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน. กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2550 [Online]. Available: <http://www.dede.go.th/dede/index.php?id=351>
- [16] สถาบันวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจมน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. ข้อดี ข้อด้อยของไบโอดีเซล. [Online]. Available:
http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th/adv_disadv.php
- [17] คณะวิทยาศาสตร์: วิทยาลัยเกษตรและเทคโนโลยีกาญจนบุรี. ไบโอดีเซลจากน้ำมันปรุงอาหารที่ใช่แล้ว. [Online]. Available: <http://www.riverkwai.co.th/kaset/bio.html>
- [18] Zhu, H., Wu, Z., Chen, Y., Zhang, P., Duan, S. and Liu, X., “**Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process**”. *Chin J Catal* 27 (2006) 391–396.
- [19] Masato, K., Takekazu, K., Masahiko, T., Yoshikazu, S., Shinya, Y. and Jusuke, H., “**Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil and Its Application to Biodiesel Production**”. *Fuel* 87 (2008) 2798-2806.
- [20] รสสิมา จันทร์จำปา, วันวิสาข์ มณีรัตน์อมรม และวันอรุณ ตันอายุวรรณะ. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่ผ่านการทอดแล้วโดยใช้ออกไซด์ของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีความเป็นเบสสูงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. ปรียญานพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต, สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก.

1. การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์ (%yield methyl ester) จากไฮโดรเจนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกตรัม

ตัวอย่างการคำนวณ ที่สภาวะในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล ใช้น้ำมันปาล์ม 100 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 6:1 และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเสกชะเดกซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.001 โมล เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์ สามารถหาได้จากไฮโดรเจนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกตรัมในรูปที่ ก.1 และสมการที่ (2)



รูปที่ ก.1 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลจากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

$$Y_{ME} = \frac{100 \times [2 \times \text{integration value of } -\text{OCH}_3]}{[3 \times \text{integration value of } \alpha\text{-CH}_2]} \quad (2)$$

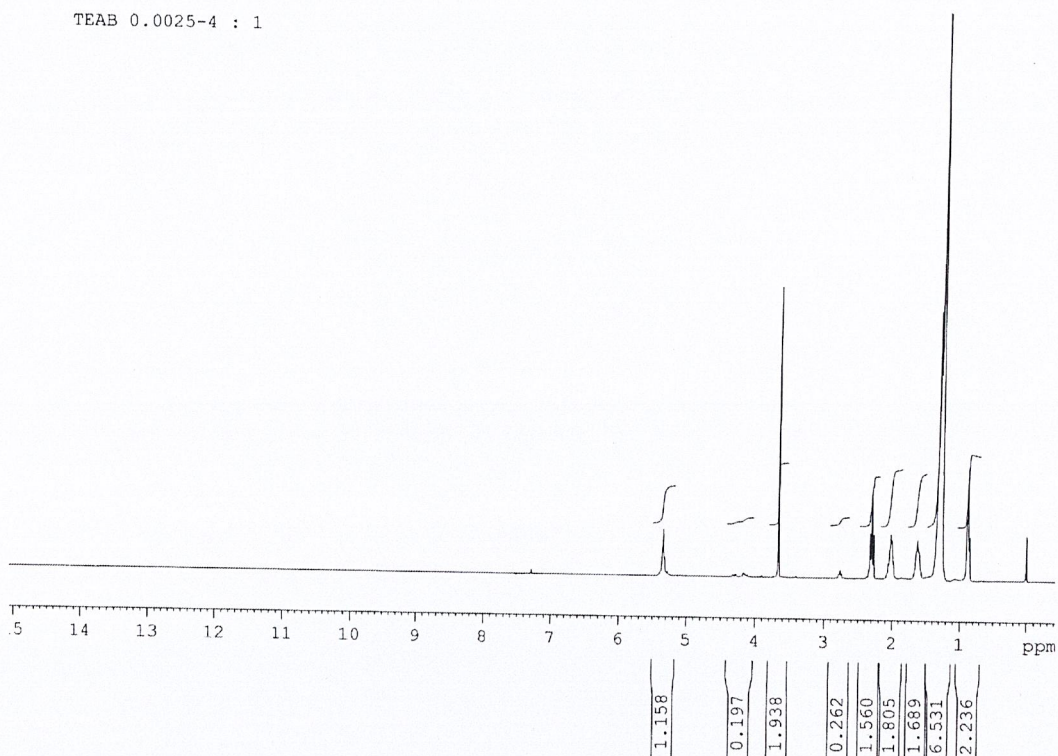
ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์ (Y}_{ME}\text{)} &= 100 \times \frac{(2 \times 1.887)}{(3 \times 1.433)} \\ &= 87.79\% \end{aligned}$$

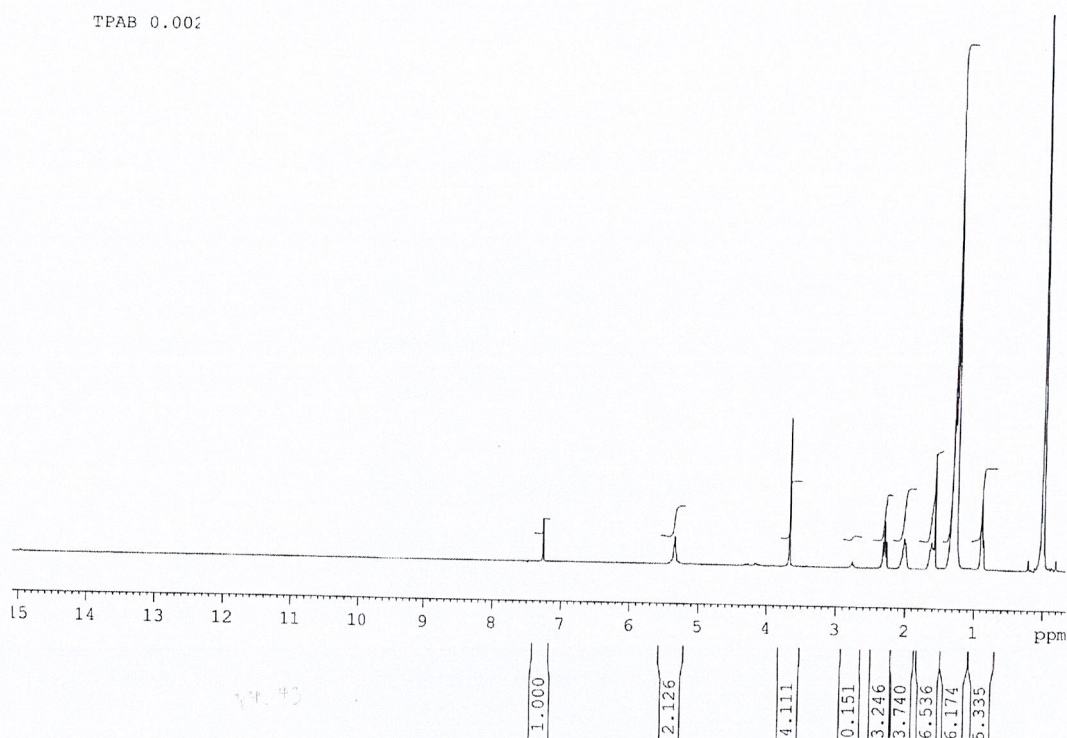
ภาคผนวก ข.

ลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซล โดยใช้เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectro- photometer, NMR)

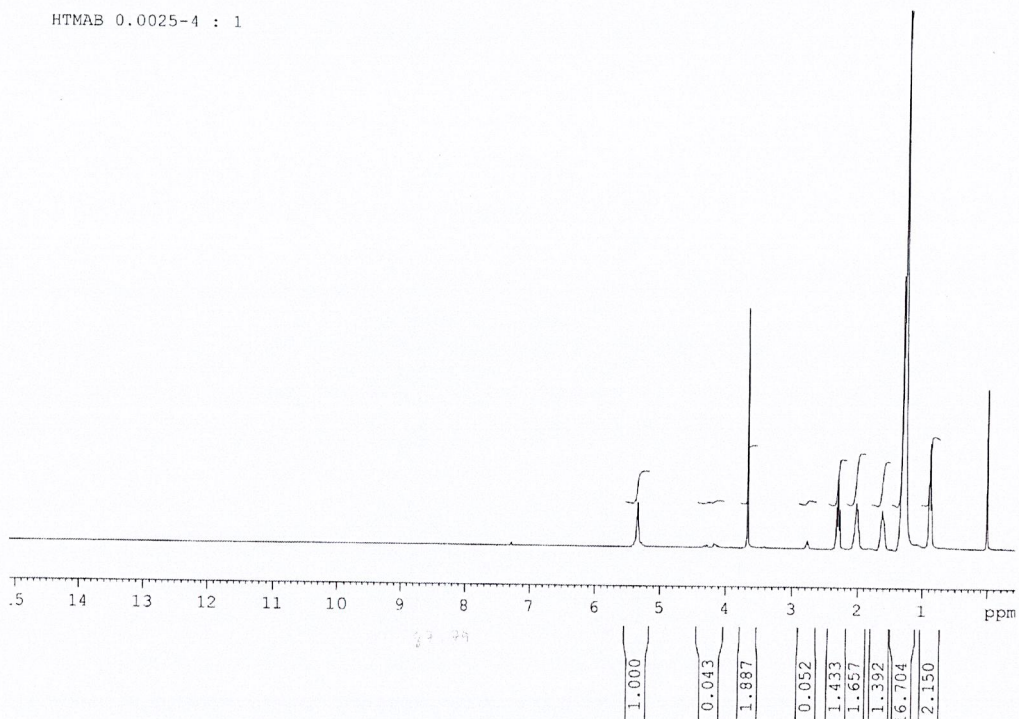
TEAB 0.0025-4 : 1



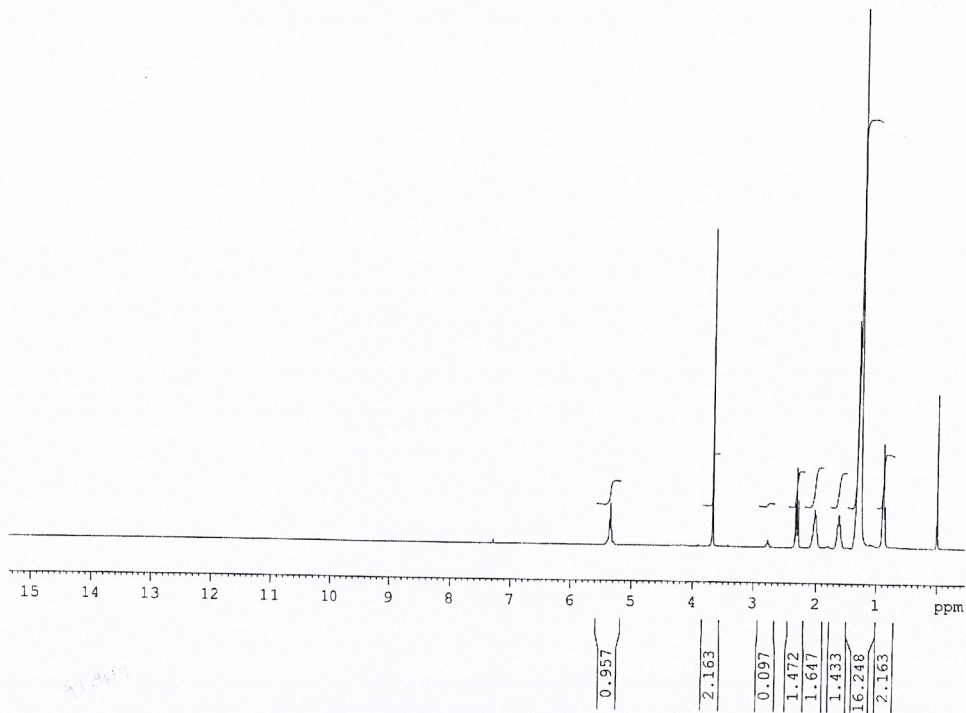
รูปที่ ข.1 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 4:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.0025% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



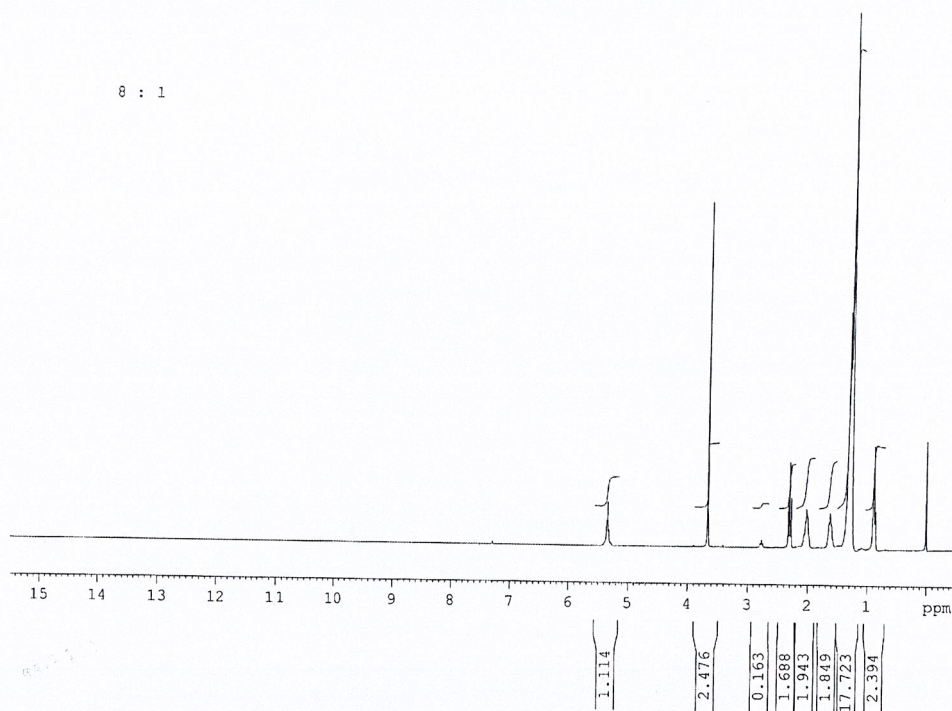
รูปที่ ข.2 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 4:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเตตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.0025% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



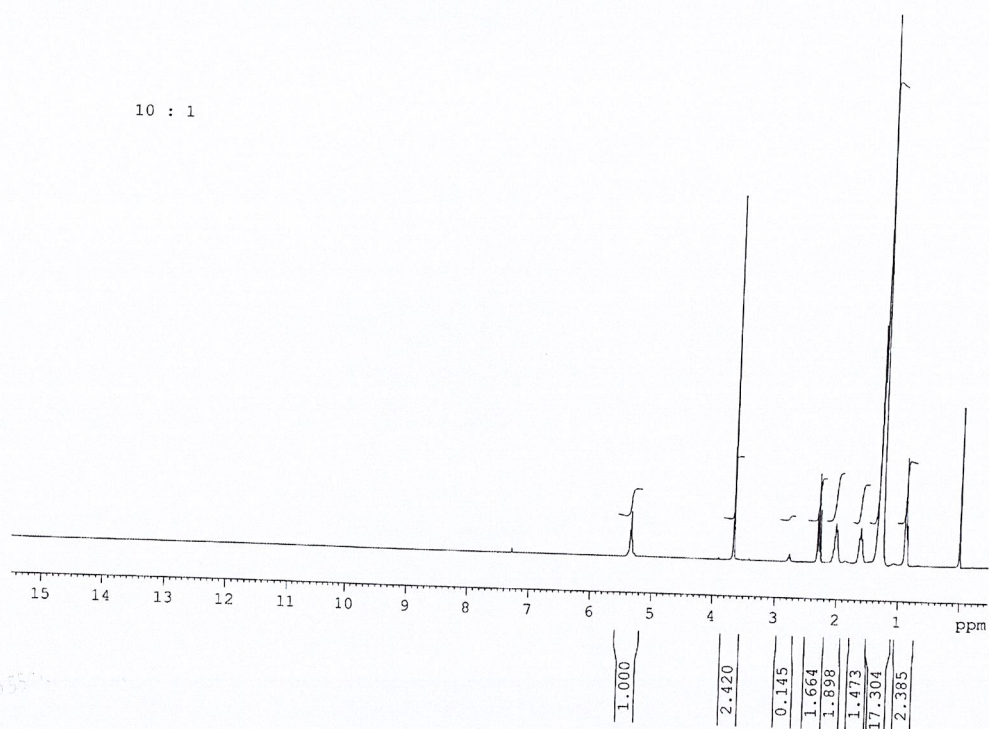
รูปที่ ข.3 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 4:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.0025% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



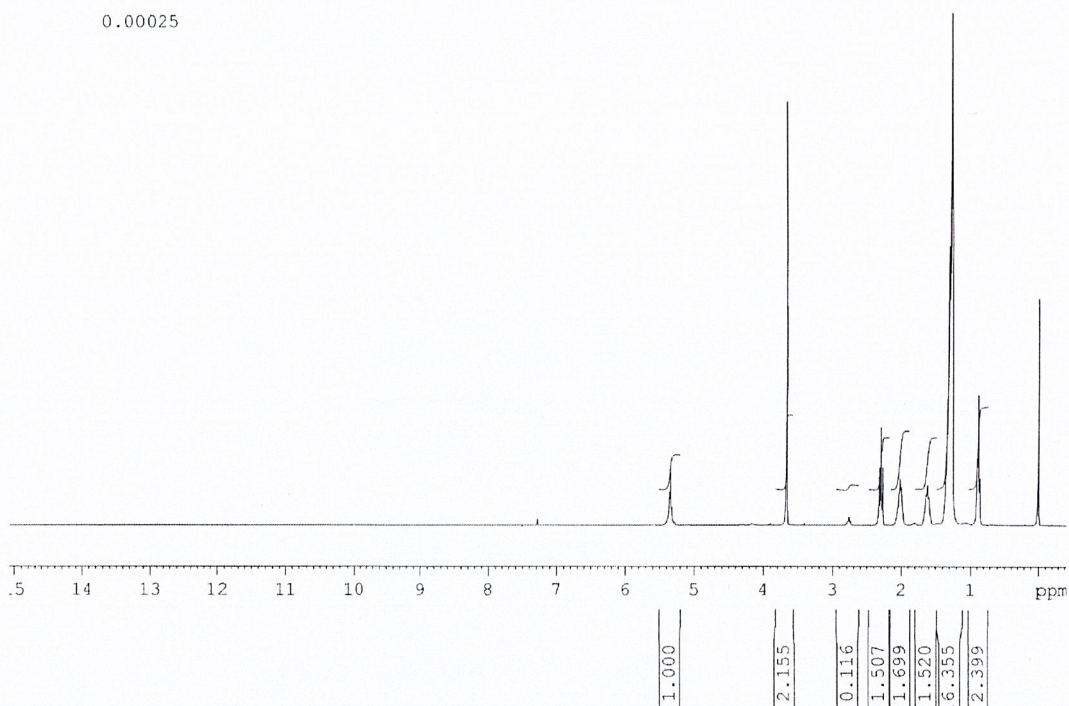
รูปที่ ข.4 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไดรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.0025% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



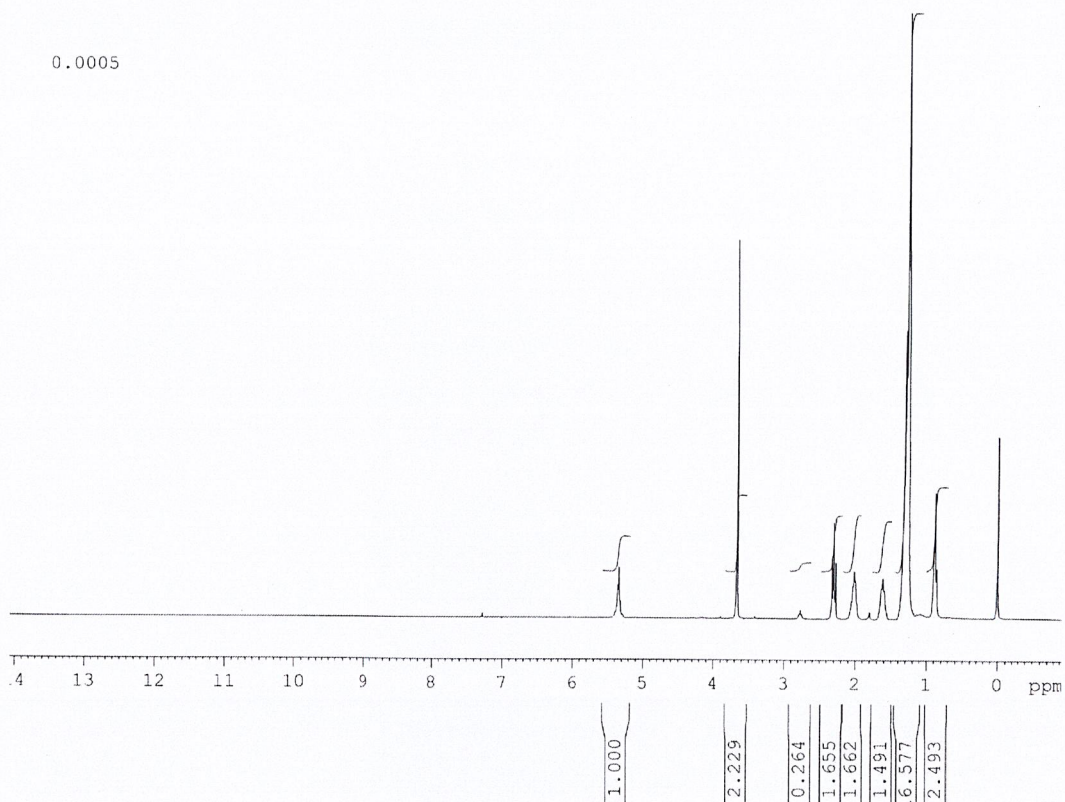
รูปที่ ข.5 สเปกตรัมของน้ำมันไปโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 8:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.0025% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



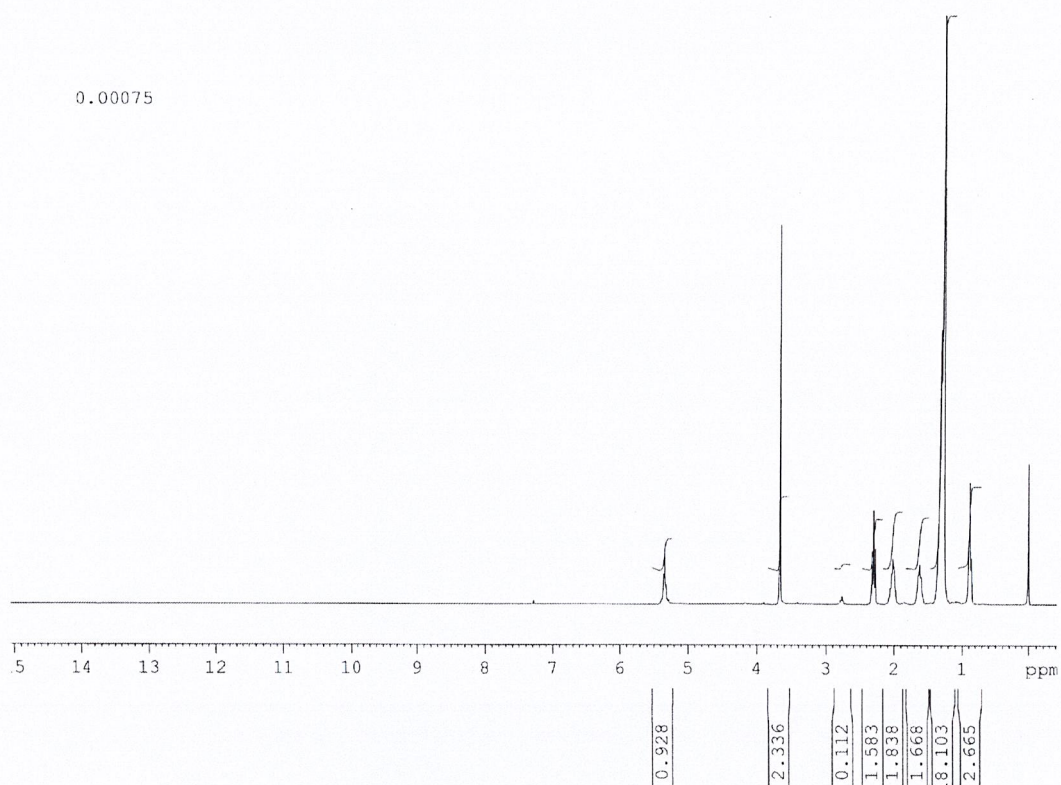
รูปที่ ข.6 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 10:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.0025% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



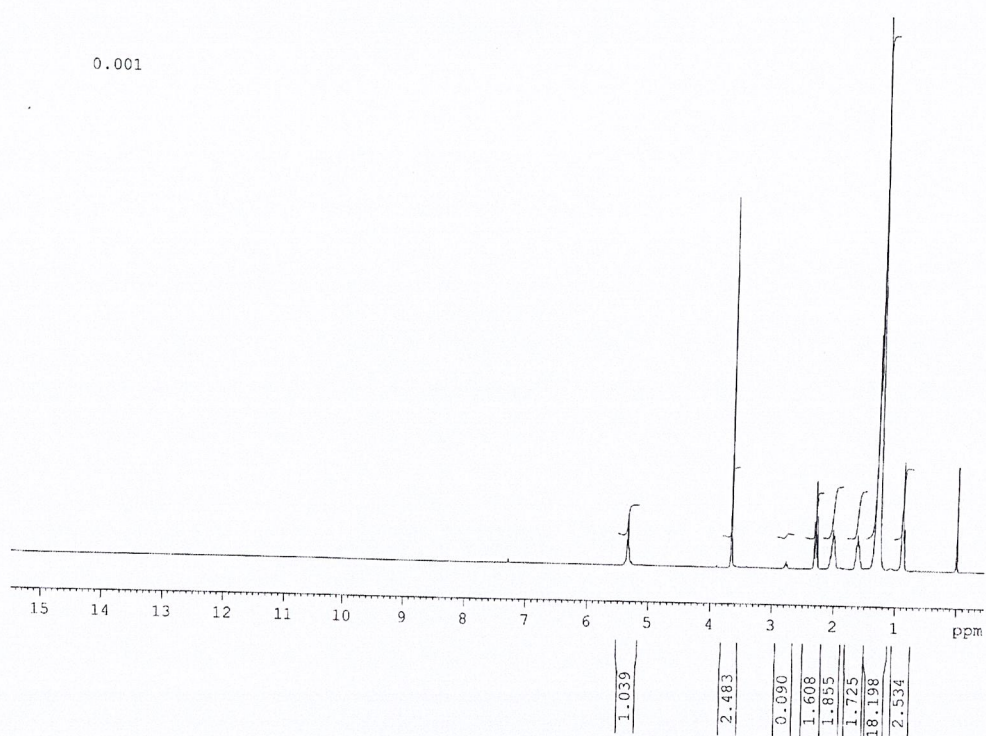
รูปที่ ข.7 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.00025% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



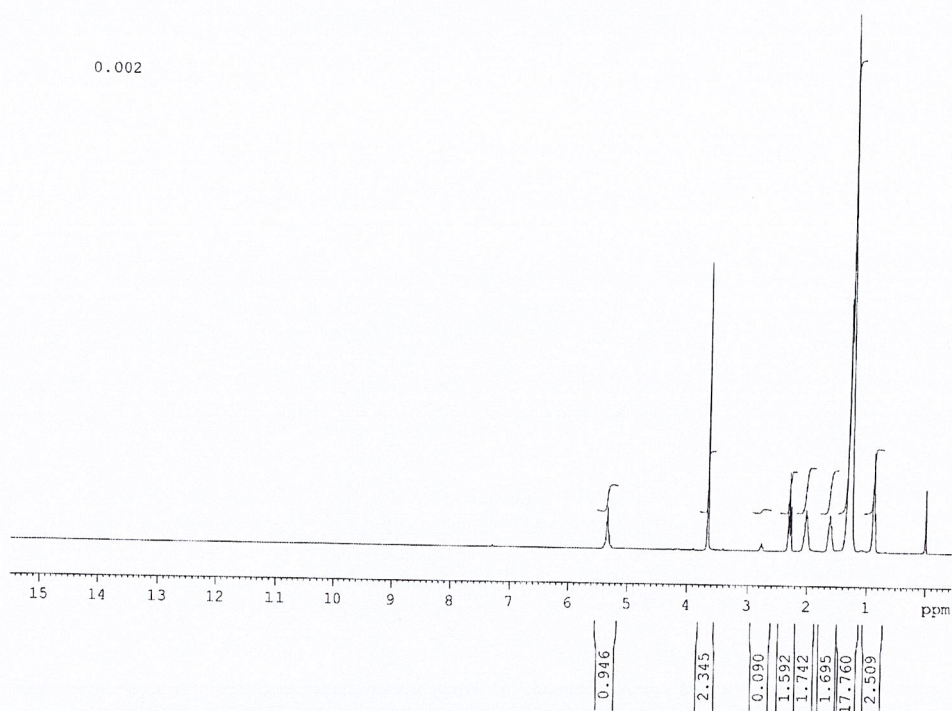
รูปที่ ข.8 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.0005% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



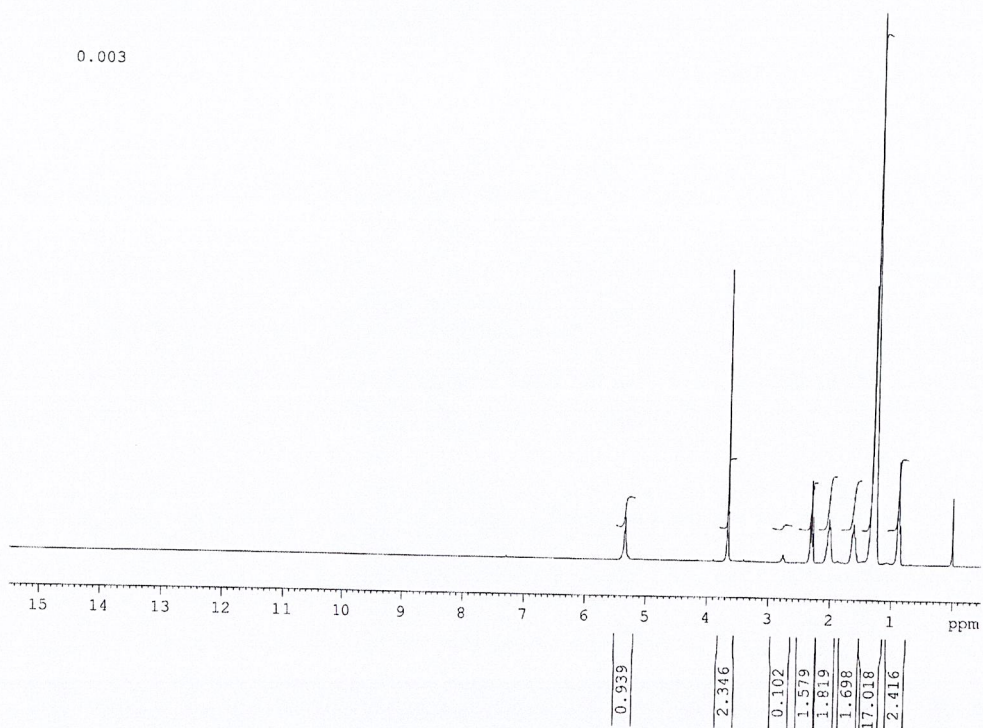
รูปที่ ข.9 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไดรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.00075% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



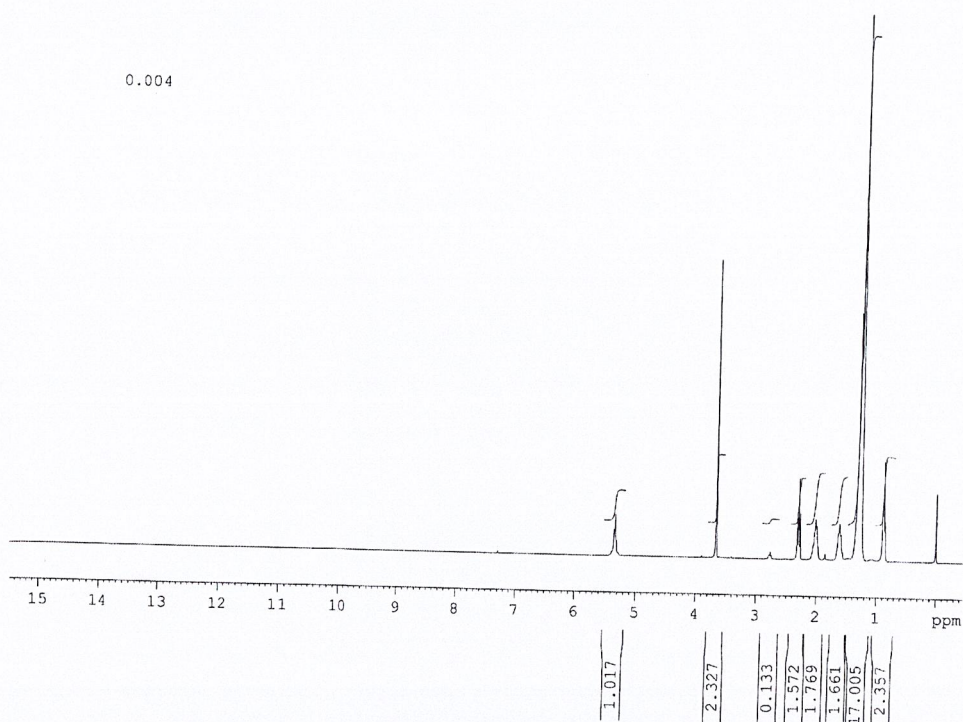
รูปที่ ข.10 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.001% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



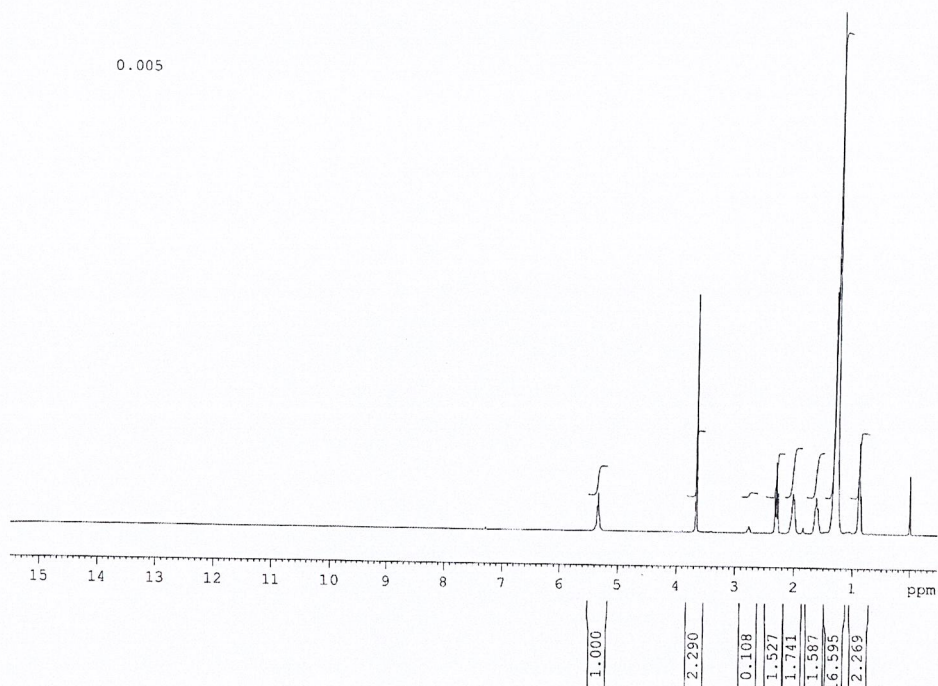
รูปที่ ข.11 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.002% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



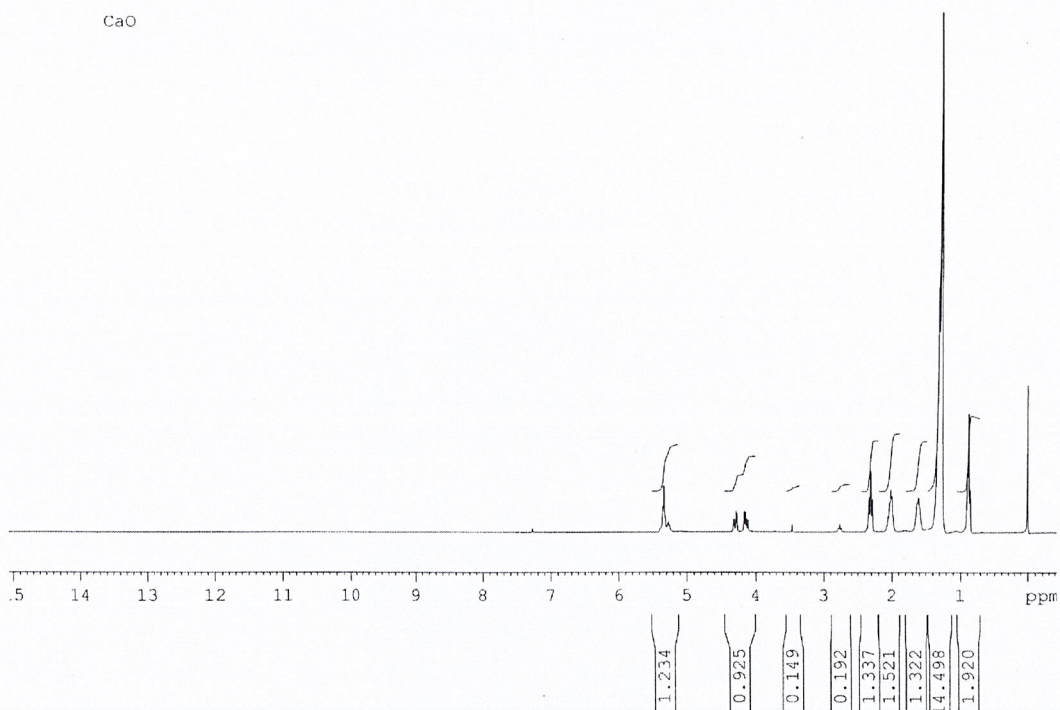
รูปที่ ข.12 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.003% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



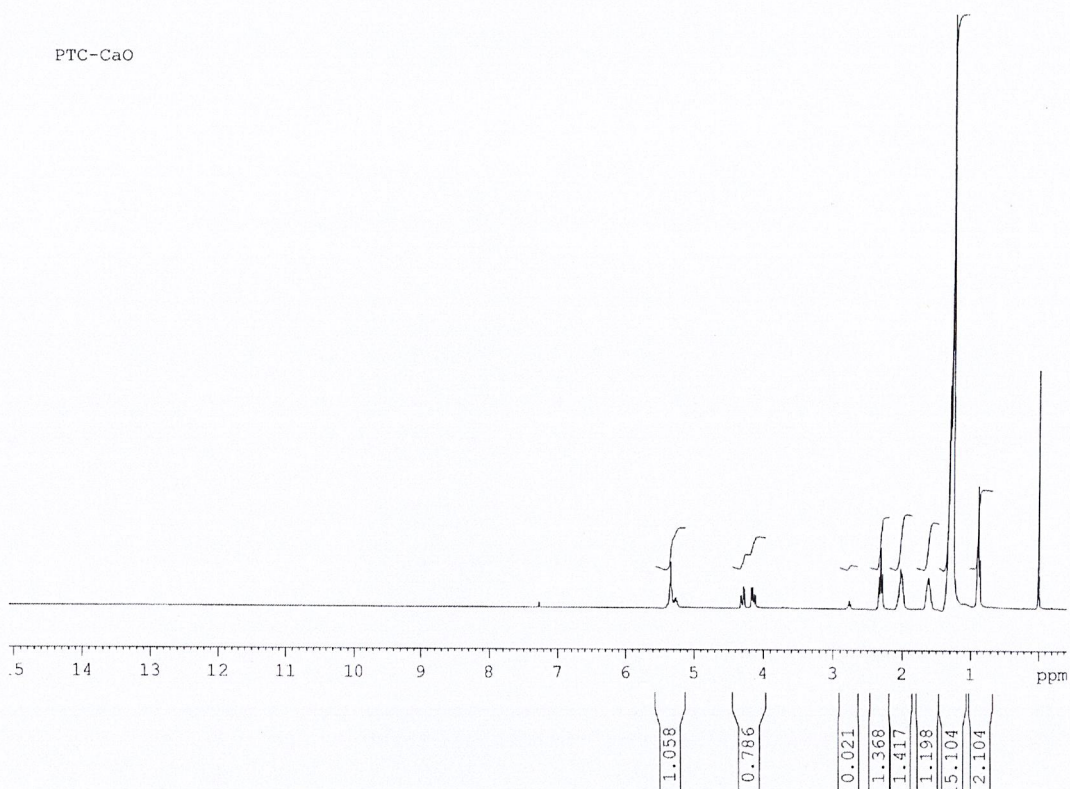
รูปที่ ข.13 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.004% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



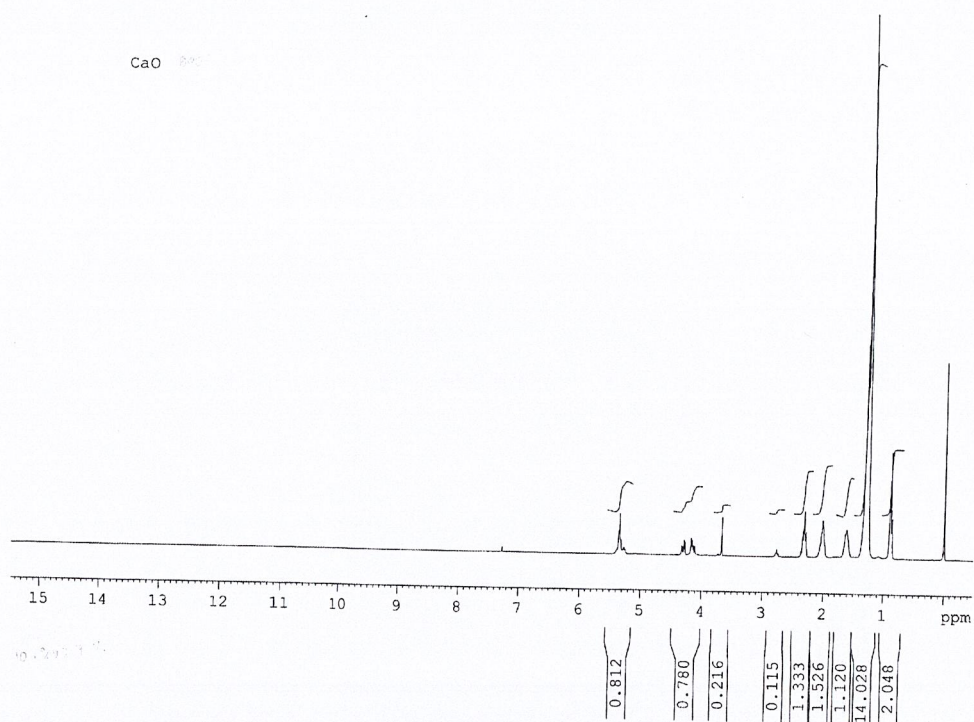
รูปที่ ข.14 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1 % โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.005 % โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



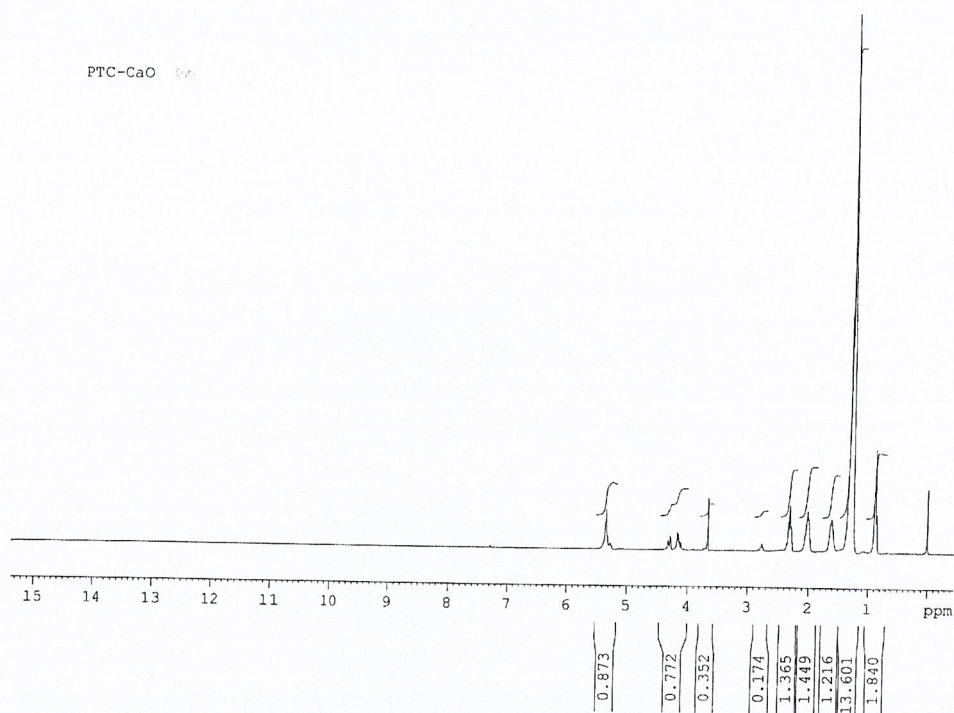
รูปที่ ข.15 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ 2% โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



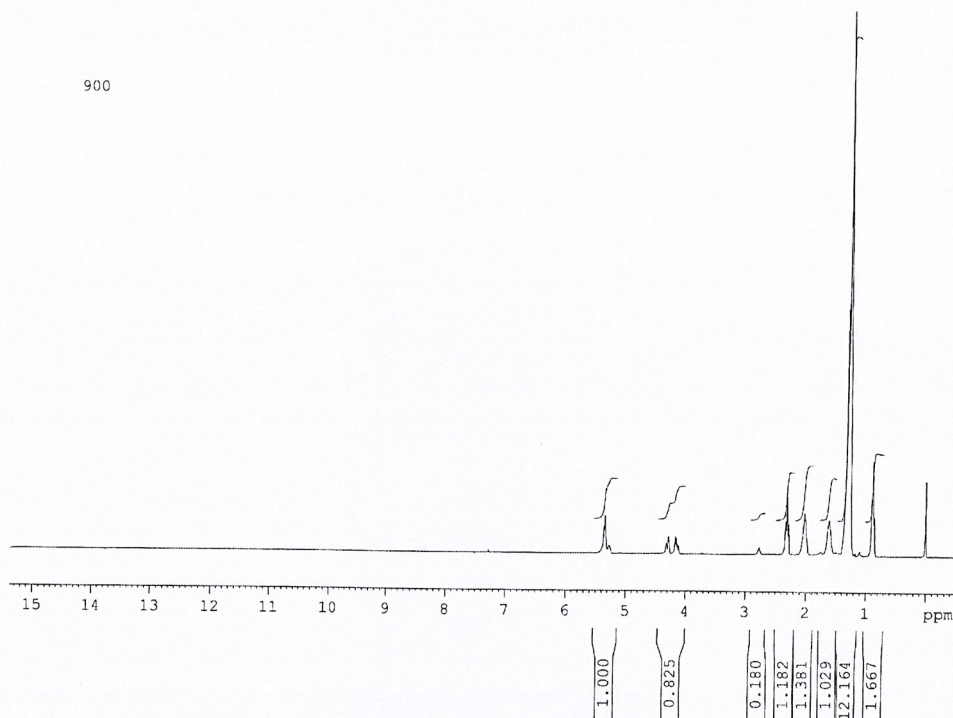
รูปที่ ข.16 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ 2 % โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.0025% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



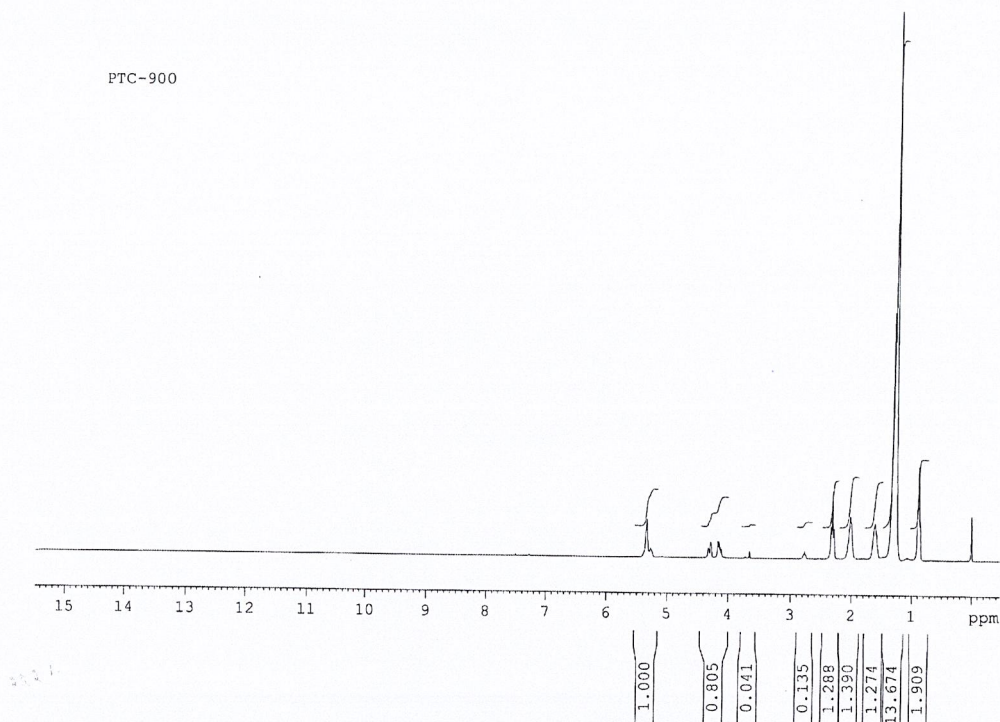
รูปที่ ข.17 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณแคลเซียมออกไซด์แคลไซนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส 2% โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



รูปที่ ข.18 สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มที่สกัดได้จากพืชที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณแคลเซียมออกไซด์แคลเซียมที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส 2% โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.0025% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



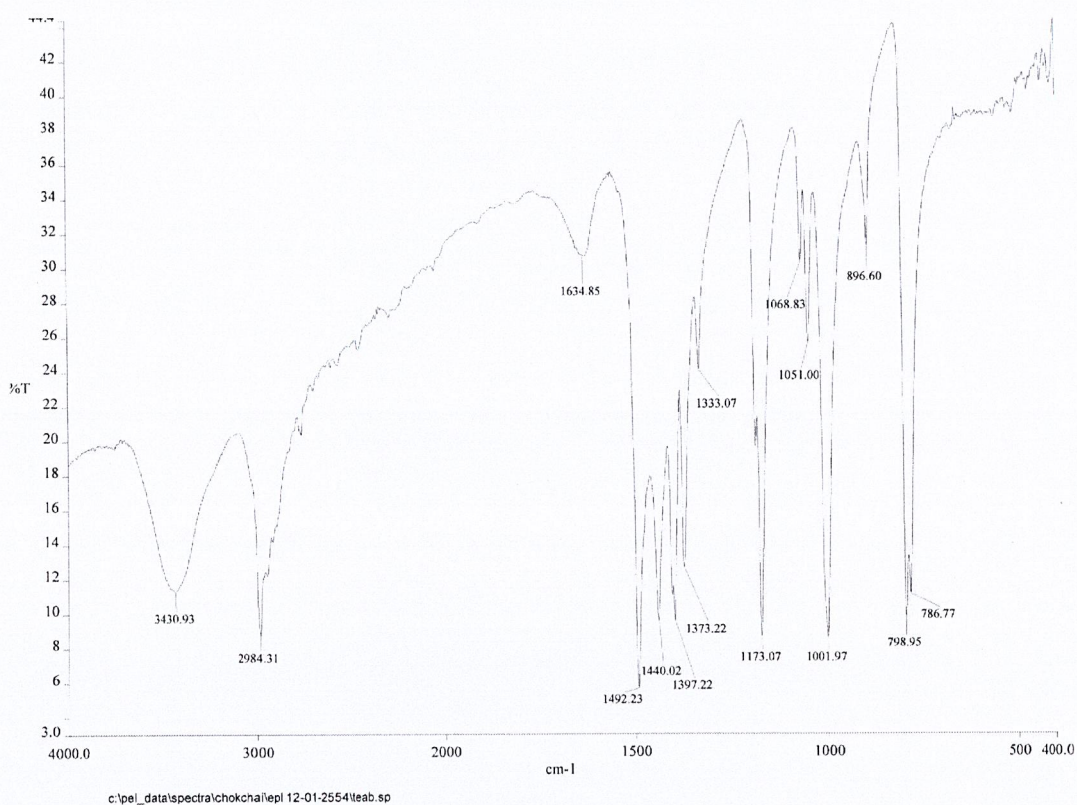
รูปที่ ข.19 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณแคลเซียมออกไซด์แคตไลซ์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส 2% โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



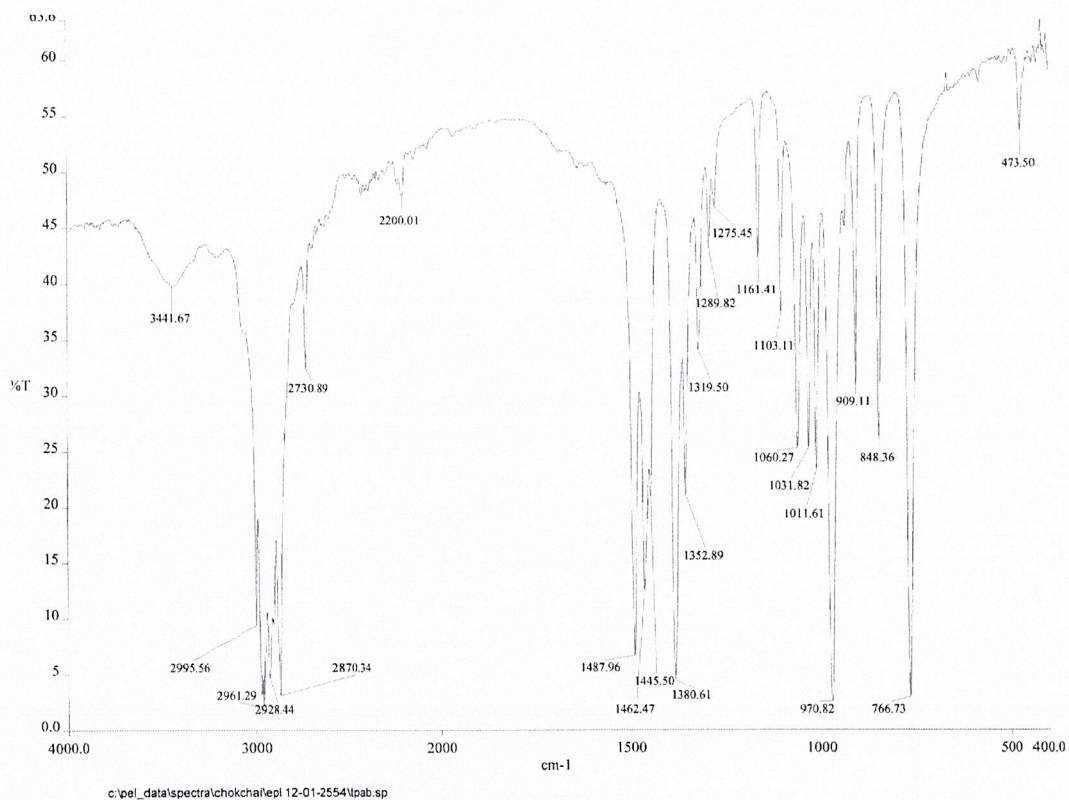
รูปที่ ข.20 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณแคลเซียมออกไซด์แคลเซินที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส 2% โดยน้ำหนัก และเฮกซะเดคซิลไดรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.0025% โดยโมลเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

ภาคผนวก ค.

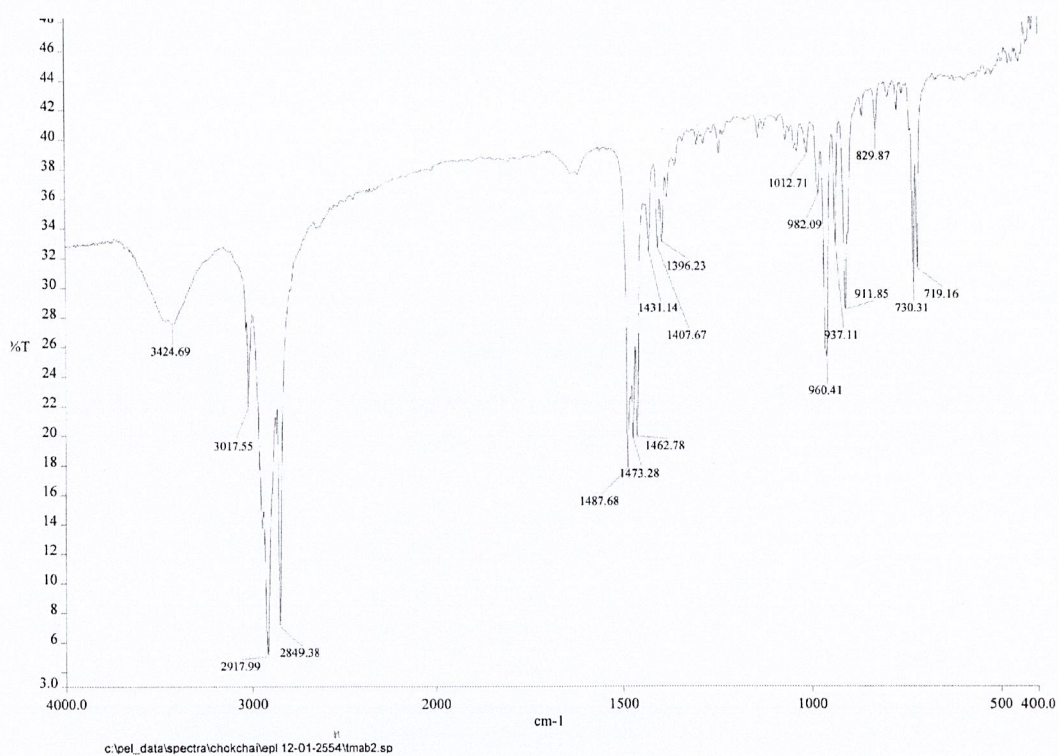
ลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซล โดยใช้เครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR)



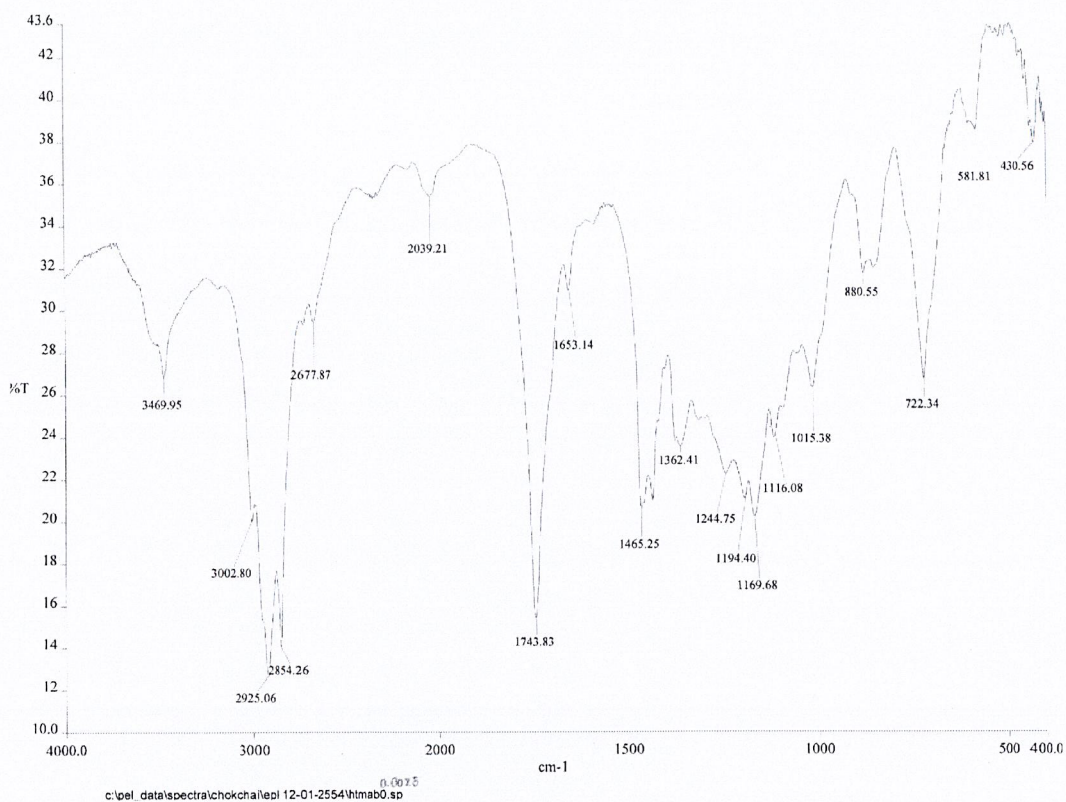
รูปที่ ค.1 สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวิฤภาคเตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ จากเครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์



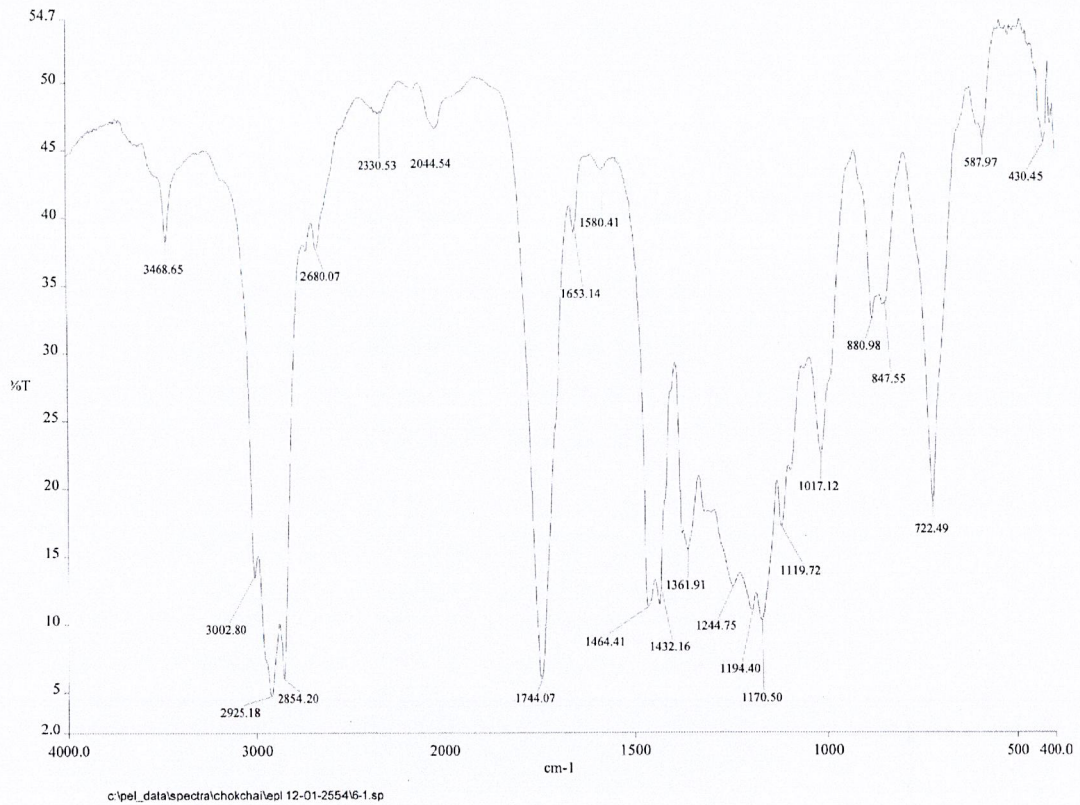
รูปที่ ก.2 สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนโพลีเอทิลีนไดออกไซด์-โพรพิลีนไกลีคอล-โพรพิลีนไดออกไซด์ จากเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์



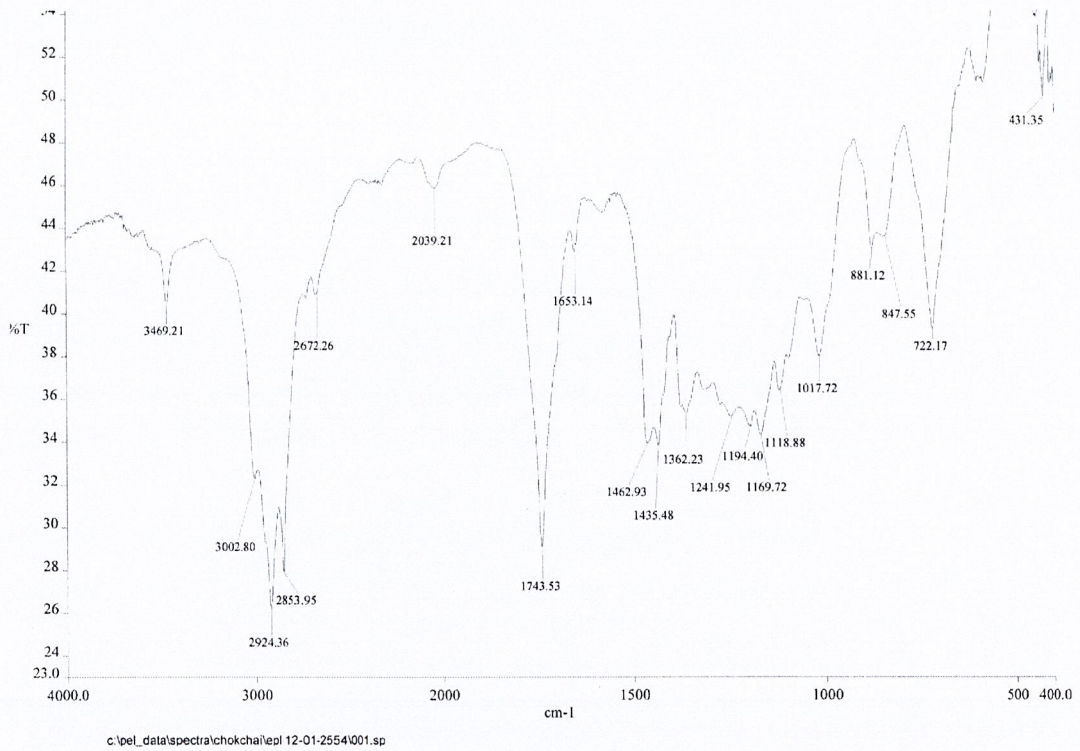
รูปที่ ๓.๓ สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ จากเครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์



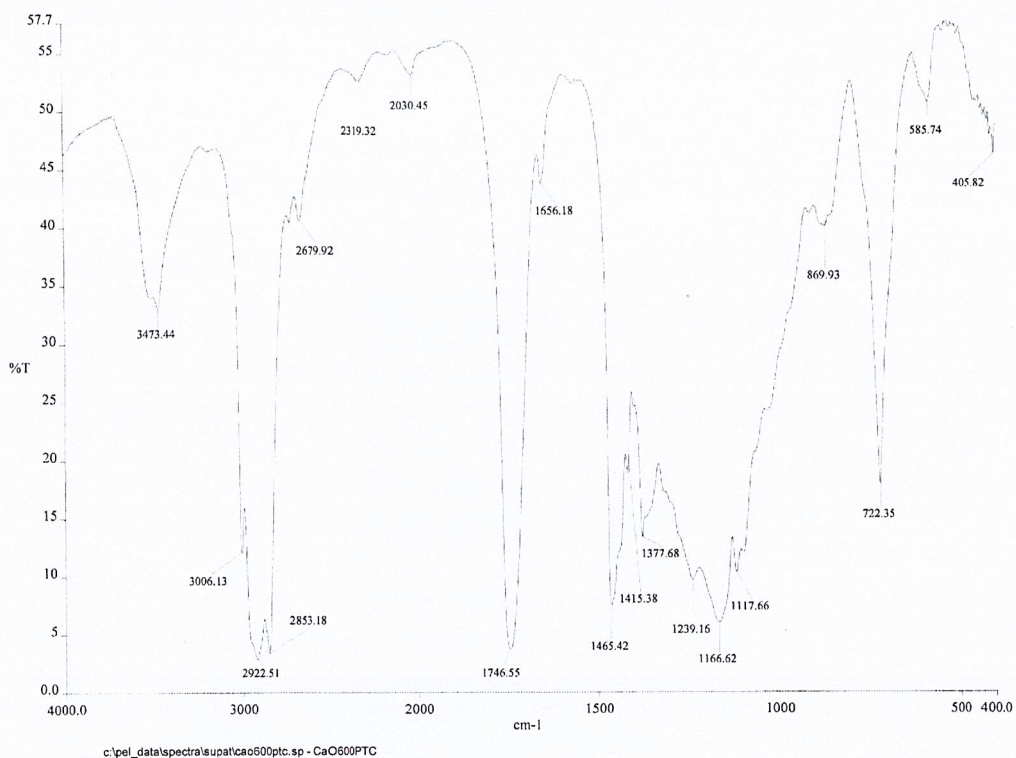
รูปที่ ๓.๔ สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วน โดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 4:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนวิฤภาคเตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ร้อยละ 0.0025 โมล ร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ 1%w/w เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



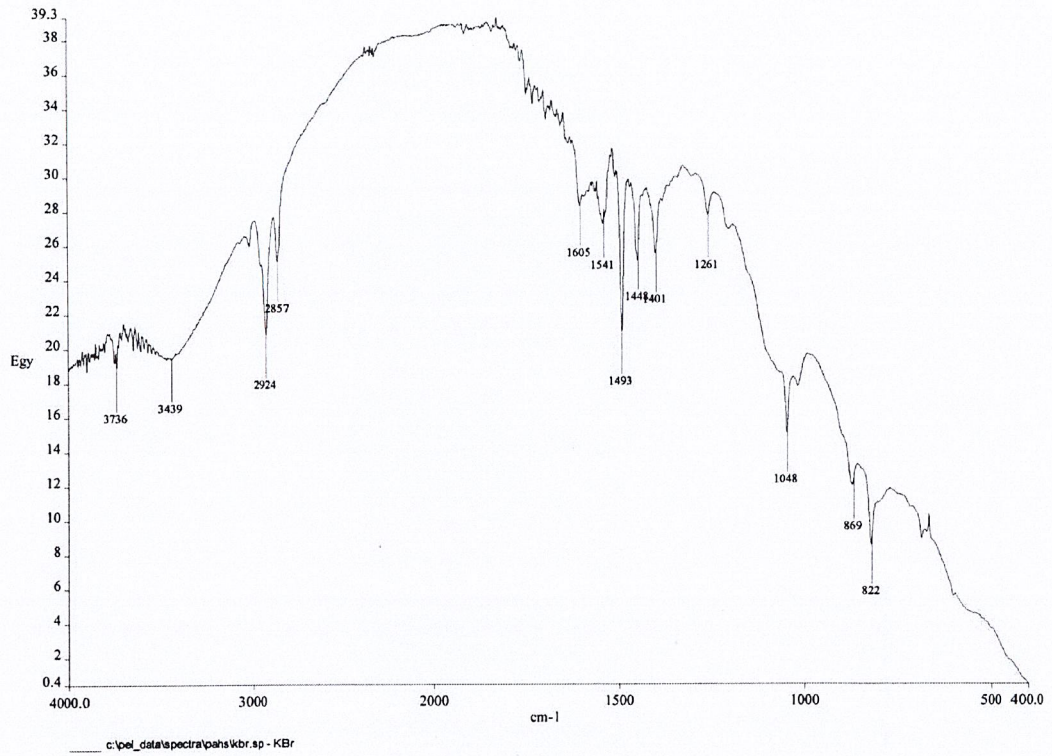
รูปที่ ค.5 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านอินทรีย์ร้อยละ 0.0025 โมล ร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ 1%w/w เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์



รูปที่ ๓.๖ สเปกตรัมของน้ำมัน ใบ โอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วน โดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนร้อยละ 0.001 โมล ร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ 1%w/w เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม จากเครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์



รูปที่ ค.7 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (แคลเซียมออกไซด์เคลือบซิลิกาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส) อัตราส่วน โดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนร้อยละ 0.0025 โมล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบสร้อยละ 2 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 30 นาที จากเครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์



รูปที่ ๘.๘ สเปกตรัมของ KBr จากเครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์