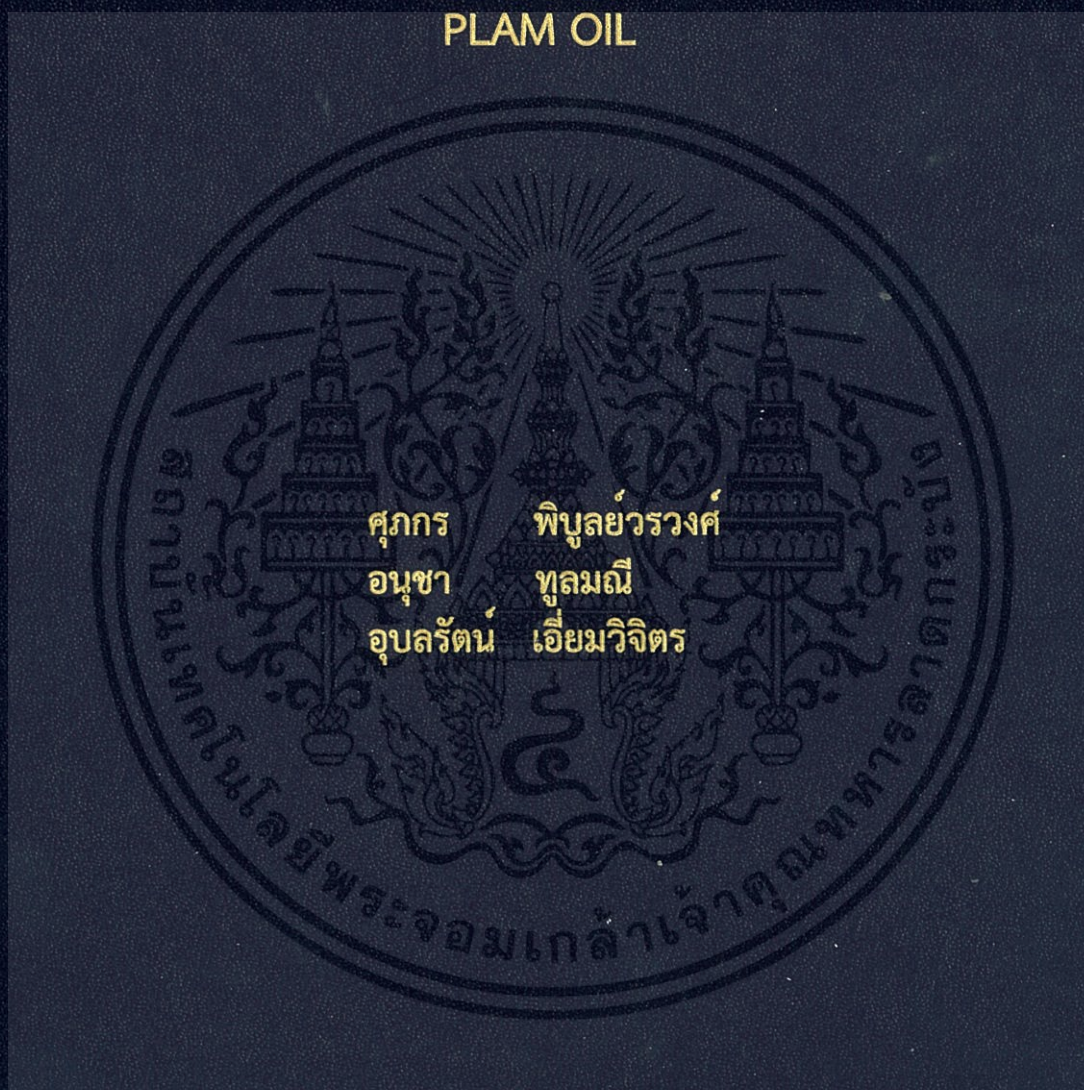


การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้ซัลเฟตดีบุก  
ออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด

SULFATED TIN OXIDE AS A HETEROGENEOUS ACID  
CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION FROM  
PLAM OIL



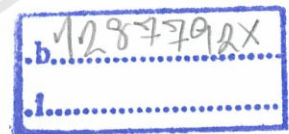
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2558

การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้ซัลเฟตทิน  
ออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด

SULFATED TIN OXIDE AS A HETEROGENEOUS ACID  
CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION FROM  
PLAM OIL



เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน 148980  
วัน,เดือน,ปี 1 ๑ S.ค. 2560



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SULFATED TIN OXIDE AS A HETEROGENEOUS ACID  
CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION FROM  
PLAM OIL



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
ACADEMIC YEAR 2015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้ซัลเฟตทินออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด

Sulfated tin oxide as a heterogeneous acid catalyst for biodiesel production from palm oil

ชื่อนักศึกษา นางสาวศุภกร พิบูลย์วรวงศ์ รหัสนักศึกษา 55050821  
นายอนุชา ทูลมณี รหัสนักศึกษา 55050857  
นางสาวอุบลรัตน์ เอี่ยมวิจิตร รหัสนักศึกษา 55050877

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชา เคมี  
ปีการศึกษา 2558  
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2558

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร. มนตรี ทองคำ ประธานกรรมการ	
ดร. ณวสิทธิ์ โชติแสง กรรมการ	
ดร. อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยใช้ซัลเฟตทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด Sulfated tin oxide as a heterogeneous acid catalyst for biodiesel production from palm oil		
ชื่อนักศึกษา	นางสาวศุภกร	พิบูลย์วรวงศ์	รหัสนักศึกษา 55050821
	นายอนุชา	ทูลมณี	รหัสนักศึกษา 55050857
	นางสาวอุบลรัตน์	เอี่ยมวิจิตร	รหัสนักศึกษา 55050877
ปริญญา ภาควิชา คณะ มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา อาจารย์ที่ปรึกษา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) เคมี วิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) 2558 ดร.อำนาจ      เพิ่มทรัพย์สกุล		

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด คือ ซัลเฟตทินออกไซด์ โดยมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปตรวจสอบหาโครงสร้างด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (X-ray Fluorescence, XRF) พิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีด้วยเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR) และดูลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ทำการศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ ได้แก่ อุณหภูมิแคลไซด์ ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกในการสังเคราะห์ซัลเฟตทินออกไซด์ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยา จากการทำการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ให้ได้ปริมาณสูงที่สุด โดยใช้ซัลเฟตทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิแคลไซด์ 400 °C อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 12:1 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4.0 โดยเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 180 °C และนอกจากนี้ยังได้ทำการทดสอบสมบัติต่างๆ ด้านเชื้อเพลิงของไบโอดีเซล พบว่าเลขไอโอดีนและค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน

คำสำคัญ : ซัลเฟตทินออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาทินออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ทิน(IV) คลอไรด์ น้ำมันปาล์ม ไบโอดีเซล เมทิลเอสเทอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Title</b>	Sulfated tin oxide as a heterogeneous acid catalyst for biodiesel production from palm oil		
<b>Students</b>	Ms.Supakorn	Piboonvorawong	Student ID 55050821
	Mr.Anucha	Toolmanee	Student ID 55050857
	Ms.Ubonrat	lamwichit	Student ID 55050877
<b>Degree</b>	Bachelor of science (Industrial Chemistry)		
<b>Department</b>	Chemistry		
<b>Faculty</b>	Science		
<b>University</b>	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)		
<b>Academic Year</b>	2015		
<b>Advisor</b>	Dr. Amnat Permsubscul		

### 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 sulfated tin oxide as acid heterogeneous catalyst. The catalyst was characterized by mean of XRD, XRF, FT-IR and SEM. The variables that affect on the %yield of methyl ester; namely calcite temperature, concentration of sulfuric acid in synthesis of sulfated tin oxide, the molar ratio of methanol to oil, %loading of catalyst, temperature of reaction and reaction time were studied. The results, indicated that when using sulfated tin oxide catalyst of temperature calcite at 400°C, the highest yield of methyl ester was obtained using molar ratio of methanol to oil of 6:1, a reaction time 4 h, a catalyst amount 4.0% and reaction temperature at 180°C. In addition, the properties of biodiesel were tested. It was found that the iodine number and acid value were some in the commercial standard requirements.

**Keyword :** Sulfated tin oxide, Tin oxide catalyst, Heterogeneous catalyst, Tin(IV) chloride, Biodiesel, Plam oil, Methyl ester

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดีด้วยความกรุณาจากท่านอาจารย์ที่ปรึกษา ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล ที่ให้คำปรึกษาชี้แนะแนวทาง และตรวจทานแก้ไขโครงการฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ และดร.ณวสิทธิ์ โชติแสง กรรมการสอบโครงการพิเศษที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ ชี้แนะ และตรวจสอบข้อมูลต่างๆ ในโครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความถูกต้อง

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์ ภาคเคมี คณะวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่าน ที่ให้ความรู้ และคำแนะนำ

ขอขอบพระคุณ คุณวัชระ สิริพิพัฒกุลณ์ นักวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์

ขอขอบพระคุณ คุณสุภัทร บานเย็น นักวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

ขอขอบพระคุณ คุณภววรรณตรี บ่อไทย นักวิทยาศาสตร์ วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์และสารเคมี

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์สาร

ขอขอบพระคุณ ครอบครัวอันเป็นที่รักสำหรับกำลังใจที่มีให้เสมอมา

ขอขอบพระคุณ เพื่อนๆ และพี่ๆ ที่คอยช่วยเหลือและกำลังใจที่มีให้เสมอมา

ศุภกร พิบูลย์วรวงศ์

อนุชา ทูลมณี

อุบลรัตน์ เอี่ยมวิจิตร

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	3
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
1.5 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีดำเนินงาน.....	5
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>6</b>
2.1 ไบโอดีเซล.....	6
2.2 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืช.....	7
2.3 ปาล์มน้ำมัน.....	8
2.4 ปฏิกริยาที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ไบโอดีเซล.....	10
2.4.1 การนำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรงและการผสม (Direct use and Blending).....	10
2.4.2 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion).....	10
2.4.3 กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Thermal Cracking or Pyrolysis).....	10
2.4.4 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	11
2.4.4.1 การทำปฏิกริยาโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกริยา.....	12
2.4.4.2 การทำปฏิกริยาโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกริยา.....	12
2.4.4.3 การทำปฏิกริยาในเหนือวิกฤตของเมทานอล.....	14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst) .....	15
2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) .....	16
2.5.3 ทินออกไซด์ (Tin(IV) Oxide) .....	17
2.6 สมบัติทางด้านเชื้อเพลิงที่สำคัญของไบโอดีเซล .....	18
2.6.1 ค่าความร้อน (Heating value) .....	18
2.6.2 จุดวาบไฟ (Flash point) .....	18
2.6.3 ความหนืด (Viscosity) .....	18
2.6.4 ค่าความเป็นกรด (Acid value) .....	18
2.6.5 เลขไอโอดีน (Iodine value) .....	18
2.7 ประโยชน์ของไบโอดีเซล.....	19
2.7.1 ประโยชน์ด้านสิ่งแวดล้อม.....	19
2.7.2 ประโยชน์ทางด้านสมรรถนะเครื่องยนต์.....	20
2.7.3 ประโยชน์ด้านเศรษฐกิจ.....	20
2.7.4 ประโยชน์ด้านการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงภายในประเทศ.....	20
2.8 ผลกระทบของไบโอดีเซลที่มีต่อเครื่องยนต์ .....	20
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
<b>บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>24</b>
3.1 สารเคมี .....	24
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	24
3.3 วิธีการทดลอง.....	25
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ .....	26
3.3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
3.3.3 การสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์.....	29

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.4 การทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงและโครงสร้างทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์.....	33
3.3.4.1 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (Acid value) .....	34
3.3.4.2 การวิเคราะห์หาเลขไอโอดีน (Iodine value).....	34
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	36
4.1 การศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	36
4.1.1 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ .....	36
4.1.2 องค์ประกอบของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา .....	43
4.1.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของซัลเฟตทินออกไซด์โดยใช้เครื่องฟูเรียรทรานส- พอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Infrared spectro- photometer, FT-IR) .....	44
4.1.4 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	48
4.2 การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	51
4.2.1 ผลของอุณหภูมิที่ทำการแคลไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ที่มีผลต่อ ร้อยละเมทิลเอสเทอร์.....	51
4.2.2 ผลของอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์.....	54
4.2.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์.....	56
4.2.4 ผลของระยะเวลาการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์.....	58
4.2.5 ผลของผลของความเข้มข้นกรดซัลฟูริกในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อ ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ .....	59
4.2.6 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ .....	61

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีและทดสอบสมบัติของเมทิลเอสเทอร์ .....	63
4.3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์โดยใช้เครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์ม- อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier- Transform Infrared Spectropho- tometer, FT-IR) .....	63
4.3.2 ลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซล โดยใช้เครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติก- เรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Nucler Magnetic Resonance Spectrophotometer, FT-NMR) .....	66
4.3.3 การทดสอบค่าความเป็นกรดและเลขไอโอดีนของเมทิลเอสเทอร์ .....	68
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	69
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	69
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	70
เอกสารอ้างอิง .....	71
ภาคผนวก.....	74
ภาคผนวก ก การคำนวณหาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ .....	75
ภาคผนวก ข การคำนวณหาขนาดของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาทินออกไซด์ (SnO <sub>2</sub> ) และ ซัลเฟเตดทิน- ออกไซด์ (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub> ) .....	77
ภาคผนวก ค ตารางบันทึกผลร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ในสภาวะต่างๆ .....	80

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 คุณสมบัติโดยทั่วไปของไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล .....	6
2.2 คุณสมบัติและองค์ประกอบหลักกรดไขมันหลัก ของน้ำมันพืชต่างๆ.....	8
2.3 สมบัติของไหลภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว .....	14
2.4 ประเภทปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	15
2.5 การเปรียบเทียบปัจจัยต่างๆในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์.....	17
2.6 คุณสมบัติมาตรฐานของไบโอดีเซล.....	19
2.7 การเปรียบเทียบมลพิษในไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซล.....	21
2.8 การเปรียบเทียบผลการใช้ไบโอดีเซล 100% (B100) และน้ำมันดีเซลซึ่งผสมด้วยไบโอดีเซล20% (B20) .....	21
3.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา $SO_4^{2-}/SnO_2$ ที่ทำการเตรียมและอุณหภูมิที่ทำการเผา.....	27
3.2 ตัวแปรในการศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ชนิดของซัลเฟตต่างๆบนตัวรองรับทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา .....	31
3.3 ตัวแปรในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่เผา (แคลไซน์) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ซัลเฟตบนตัวรองรับทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
3.4 ตัวแปรในการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ซัลเฟตบนตัวรองรับทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
3.5 ตัวแปรในการศึกษาทดสอบผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ซัลเฟตบนตัวรองรับทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
3.6 ตัวแปรในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ซัลเฟตบนตัวรองรับทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา .....	33
3.7 ตัวแปรในการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ซัลเฟตบนตัวรองรับทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา .....	33
4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุซัลเฟอร์และธาตุอื่นๆบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRF...36	
4.2 แสดงหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทินออกไซด์ และซัลเฟตทินออกไซด์ที่การดูดกลืนแสงที่เลขคลื่นต่างๆ.....	44

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.3 ผลของอุณหภูมิที่ทำการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์ที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ .....	51
4.4 ผลของอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์ .....	55
4.5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์ .....	57
4.6 ผลของเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์ .....	58
4.7 ผลของความเข้มข้นกรดซัลฟูริกในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์ .....	59
4.8 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์ .....	61
4.9 หมู่ฟังก์ชันของน้ำมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์ที่การดูดกลืนแสงที่เลขคลื่นต่างๆ .....	65
4.10 ค่าความเป็นกรดและเลขไอโอดีนของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะต่างๆ .....	68

# สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์.....	7
2.2 แสดงผลของปาล์มน้ำมัน .....	9
2.3 ปฏิริยาการแตกสลายด้วยความร้อน.....	11
2.4 ปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	11
2.5 กลไกการเกิดปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยากรด.....	12
2.6 กลไกการเกิดปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยาเบส .....	13
2.7 เฟสไดอะแกรมของของไหลเหนือภาวะวิกฤต.....	15
2.8 แสดงปฏิริยาการละลายของหินออกไซด์ในกรด.....	18
3.1 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD).....	27
3.2 เครื่องเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (XRF).....	28
3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	28
3.4 เครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR) .....	28
3.5 เครื่อง Parr Reactor.....	29
3.6 การแยกชั้นของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลในกรวยแยก.....	30
3.7 เมทิลเอสเทอร์ที่ผ่านการดูน้ำด้วยแอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟต .....	31
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของหินออกไซด์ (SnO <sub>2</sub> ).....	37
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซัลเฟเตดหินออกไซด์เตรียมจากกรด H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M แคลไซน์ที่ 300 °C [2STO (300)].....	38
4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซัลเฟเตดหินออกไซด์เตรียมจากกรด H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M แคลไซน์ที่ 400 °C [2STO (400)] .....	38
4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซัลเฟเตดหินออกไซด์เตรียมจากกรด H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M แคลไซน์ที่ 500 °C [2STO (500)].....	39
4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub> ที่แคลไซน์ด้วยอุณหภูมิต่างกัน .....	40
4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซัลเฟเตดหินออกไซด์ที่เตรียมจากกรด H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> แคลไซน์ที่ 400 °C [0.5STO] .....	41

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซัลเฟตทินออกไซด์ที่เตรียมจากกรด $H_2SO_4$ แคลไซน์ที่ $400^\circ C$ [1STO].....	41
4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซัลเฟตทินออกไซด์ที่เตรียมจากกรด $H_2SO_4$ แคลไซน์ที่ $400^\circ C$ [3STO].....	42
4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สำหรับ $SO_4^{2-}/SnO_2$ [STO] ที่มีปริมาณซัลเฟตต่าง ๆ กัน เทียบกับ $SnO_2$ [TO] ซึ่งวิจัยโดย Khalaf และคณะ .....	43
4.10 FT-IR สเปกตรัมของทินออกไซด์จากเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์.45	45
4.11 FT-IR สเปกตรัมของซัลเฟตทินออกไซด์ที่เตรียมจากกรด $H_2SO_4$ ความเข้มข้น 1M แคลไซน์ที่ $400^\circ C$ [1STO] .....	45
4.12 FT-IR สเปกตรัมของซัลเฟตทินออกไซด์ที่เตรียมจากกรด $H_2SO_4$ ความเข้มข้น 2M แคลไซน์ที่ $400^\circ C$ [2STO] .....	46
4.13 FT-IR สเปกตรัมของซัลเฟตทินออกไซด์ที่เตรียมจากกรด $H_2SO_4$ ความเข้มข้น 2M แคลไซน์ที่ $400^\circ C$ [3STO].....	46
4.14 ลักษณะพันธะที่เกิดขึ้นของหมู่ซัลเฟตกับ $SnO_2$ แบบ bridged bidentate sulfate .....	47
4.15 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $SnO_2$ และ $SO_4^{2-}/SnO_2$ ซึ่งแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ .....	48
4.16 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $SO_4^{2-}/SnO_2$ ซึ่งเตรียมจากกรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้นต่างๆ ..	50
4.17 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ....	52
4.18 โครงสร้างและพันธะระหว่าง $SO_4^{2-}$ และ $SnO_2$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $SO_4^{2-}/SnO_2$ .....	53
4.19 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $SO_4^{2-}/SnO_2$ .....	54
4.20 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2STO .....	55
4.21 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2STO ที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ .....	57
4.22 ผลของเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2STO.....	58
4.23 ผลของความเข้มข้นกรดซัลฟูริกในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีผลต่อร้อยละของเมทิล - เอสเทอร์ .....	60

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.24 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซัลเฟตเตตินออกไซด์.....	61
4.25 FT-IR สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มก่อนทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	63
4.26 FT-IR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ 2STO ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงเท่ากับ 9:1 โดยโมล ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนักที่ อุณหภูมิ 150 °C เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง.....	64
4.27 FT-IR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ 1STO ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงเท่ากับ 9:1 โดยโมล ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่ อุณหภูมิ 150 °C เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง.....	64
4.28 FT-IR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ 3STO ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงเท่ากับ 9:1 โดยโมล ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่ อุณหภูมิ 150 °C เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง.....	65
4.29 สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มจากเครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตร โฟโตมิเตอร์.....	66
4.30 FT-NMR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ 2STO ที่อัตราส่วนโดยโมลของ เมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงเท่ากับ 9:1 โดยโมล ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 150 °C เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง.....	67

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

ในปัจจุบันโลกประสบปัญหาเกี่ยวกับราคาน้ำมันดิบที่ปรับตัวสูงขึ้นเนื่องจากการใช้งานเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะน้ำมันดีเซล เนื่องมาจากการที่เครื่องยนต์ดีเซลสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้กว้างขวางกว่าเครื่องยนต์ชนิดอื่นๆ ทั้งในการขับเคลื่อนเครื่องยนต์ขนาดเล็ก เครื่องจักรอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ยวดยานพาหนะต่างๆ [1] ดังนั้นความต้องการในการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลจึงมีปริมาณที่สูง เฉพาะภายในประเทศตะวันตกวันละ 50 ล้านลิตร หรือเดือนละ 1,500 ล้านลิตร คิดเป็นสัดส่วนประมาณ 8% ส่งผลให้แหล่งปิโตรเลียมซึ่งเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่อย่างจำกัดอยู่แล้วยิ่งลดน้อยลงมากขึ้น กระทรวงพลังงานจึงได้จัดทำแบบแผนการพัฒนาและส่งเสริมการผลิตและการใช้ไบโอดีเซล มีการผลักดันให้เปิดสถานบริการไบโอดีเซลชุมชน 70 ชุมชน ภายในสิ้นปี 2549 ซึ่งจะมีกำลังผลิตรวม 7,000-21,000 ลิตรต่อวัน [2] รวมทั้งการผลิตไบโอดีเซล (ในรูปเมทิลเอสเทอร์) จากน้ำมันปาล์ม โดยไบโอดีเซลมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลหรือเติมเป็นส่วนผสมในดีเซลเพื่อใช้กับเครื่องยนต์ได้โดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ คุณสมบัติที่พิเศษแตกต่างจากน้ำมันดีเซลทั่วไปนั้น คือการเผาไหม้ที่สะอาดกว่าเชื้อเพลิงที่ได้จากปิโตรเลียมที่ใช้กันอยู่ทั่วไป โดยโอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีความสะอาดมากกว่า เพราะออกซิเจนในไบโอดีเซลให้การสันดาปที่สมบูรณ์กว่าดีเซลปกติ มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า และเนื่องจากไบโอดีเซลไม่มีกำมะถันจึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และทำให้กรดมีเขม่าคาร์บอนน้อยไม่ก่อให้เกิดการอุดตันของระบบไอเสียช่วยยืดอายุการทำงานของเครื่องยนต์ นอกจากนี้การใช้ไบโอดีเซลไม่ทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศเพิ่มขึ้นและลดการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกด้วย

การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ เกิดขึ้นครั้งแรกเมื่อ ดร. รูดอล์ฟ ดีเซล ชาวเยอรมัน เป็นผู้คิดค้นเครื่องยนต์ดีเซลได้สำเร็จ ในปี ค.ศ. 1882 ในขณะนั้นได้ใช้น้ำมันถั่วลิสงเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงในการทดสอบเครื่องยนต์ครั้งนั้น จนประสบความสำเร็จและเป็นต้นแบบของเครื่องยนต์ดีเซลจนถึงปัจจุบัน [3] แต่เนื่องจากในช่วงเวลาดังกล่าวน้ำมันจากปิโตรเลียมราคาถูกลงและหาได้ง่าย น้ำมันพืชจึง

ไม่เป็นที่ยอมรับเพราะราคาแพงกว่าน้ำมันปิโตรเลียม นอกจากนี้การใช้น้ำมันพืชยังประสบปัญหาเรื่องการที่น้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้หัวฉีดน้ำมันเป็นฝอยได้ยาก เกิดเป็นอุปสรรคต่อการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิงเข้าสู่ห้องเผาไหม้และสันดาปไม่สมบูรณ์ อีกครั้งน้ำมันพืชมีคุณสมบัติที่ระเหยตัวกลายเป็นไอได้น้อยและช้ามากยิ่งขึ้นทำให้เกิดการจุดระเบิดได้ยากส่งผลให้เครื่องยนต์ติดยากและหลงเหลือคราบเขม่าที่เกาะที่หัวฉีด ผนังลูกสูบ แหวนและวาล์ว จากคุณสมบัติที่น้ำมันพืชมีความหนืดสูง และระเหยได้ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลนี้ทำให้เกิดความยุ่งยากเมื่อใช้น้ำมันพืชล้วนๆโดยตรงในเครื่องยนต์ [4] จนกระทั่งปัจจุบันทั่วโลกประสบปัญหาด้านราคาน้ำมันปิโตรเลียมที่สูงขึ้นนับตั้งแต่ในปี ค.ศ. 1973 เป็นต้นมา ประกอบกับได้มีการพัฒนาและผลิตน้ำมันพืชในรูปไบโอดีเซลเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการทำงานกับเครื่องยนต์มากขึ้น ไบโอดีเซลจึงเป็นที่ยอมรับและได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง

การพัฒนาไบโอดีเซลสามารถพบได้ใน 28 ประเทศโดยมีเยอรมันและฝรั่งเศสเป็นประเทศสำคัญในการผลิตไบโอดีเซลของโลก ตั้งแต่ปีค.ศ. 1997 ประเทศญี่ปุ่นได้เริ่มทำไบโอดีเซลขึ้นในกรุงโตเกียว โดยตั้งเป้าหมายว่าจะผลิตไบโอดีเซลให้ถึงระดับการค้า โดยปัจจุบันรถที่วิ่งใน 220 จังหวัดนั้นจะใช้น้ำมันไบโอดีเซลคิดเป็นร้อยละ 100 และมีการทดลองต่อเนื่องโดยให้รถประจำทางใน 81 จังหวัดใช้ไบโอดีเซลในลักษณะการผสมระหว่างไบโอดีเซลร้อยละ 20 และน้ำมันดีเซลร้อยละ 80 [5]

โดยทั่วไป การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่าทรานส์-เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (Alkaline catalyst) หรือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดสูง (Strong acid catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสเป็นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน แต่ก็มีข้อจำกัดในการทำงานคือ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสปริมาณของกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid หรือ FFA) ที่อยู่ในน้ำมันปาล์มควรต่ำกว่า 0.5 wt% ปริมาณกรดไขมันอิสระที่มากเกินไปจะส่งผลให้เกิดสบู่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ซึ่งแยกออกจากผลิตภัณฑ์ที่เป็นไบโอดีเซลได้ยาก และการเกิดเป็นกลีเซอรอลในปฏิกิริยา มีผลทำให้ได้ Yield ของไบโอดีเซลลดลง

เพื่อแก้ไขปัญหาข้างต้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจึงถูกนำมาแทนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดไม่มีผลกระทบจากปริมาณของกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน และทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้พร้อมๆกัน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดก็มีข้อเสียคือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส ดังนั้นต้องใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันนานกว่า แต่ในทางปฏิบัติสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้โดยดำเนินปฏิกิริยาภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูงและใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันสูงๆ

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดที่เป็น Homogeneous catalyst เช่นกรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) และกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ซึ่งมีข้อเสียคือสามารถก่อให้เกิดการกัดกร่อนต่อผนังของเครื่องปฏิกรณ์ระบบท่อและวาล์วได้ ดังนั้นนักวิจัยในระยะที่ผ่านมาจึงสนใจที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ชนิดกรดเพื่อลดปัญหาการกัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์และเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous) สำหรับเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ได้แก่ ซัลเฟตเตตเซอร์โคเนียออกไซด์ (Sulfated zirconia oxide ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}_2$ )), ซัลเฟตเตตทินออกไซด์ (Sulfated tin oxide ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ )) และซัลเฟตเตตไทเทเนียมออกไซด์ (Sulfated titanium oxide ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ))

จากประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นั้น ทางคณะผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ชนิดกรดนั้นคือซัลเฟตทินออกไซด์ จากทินคลอไรด์ ( $\text{SnCl}_4$ ) เพื่อนำไปใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มกับเมทานอลผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลกระทบต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ได้แก่ ปริมาณกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา รวมทั้งศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์แก่การขยายกำลังการผลิตในอนาคตต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

- 1) เพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ซัลเฟตเตตทินออกไซด์ที่สังเคราะห์จากทินคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ชนิดกรด
- 2) เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลกระทบต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ได้แก่ ปริมาณกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

## 1.3 ขอบเขตการวิจัย

- 1) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ) จากทินคลอไรด์ ( $\text{SnCl}_4$ )
- 2) อิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละของไบโอดีเซล
  1. อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่  $300^\circ\text{C}$  -  $500^\circ\text{C}$
  2. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาตั้งแต่ 1 - 4 % โดยน้ำหนัก
  3. อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มตั้งแต่ 6 : 1 - 15 : 1
  4. อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่  $120^\circ\text{C}$  -  $220^\circ\text{C}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 5.เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 2-6 ชั่วโมง
  - 6.ความเข้มข้นของซัลฟูริกที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่ 0.5-3 M
- 3) ศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ได้แก่
- 1.องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction , XRD)
  - 2.ปริมาณธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ (X-Ray Fluorescence , XRF)
  - 3.ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)
  - 4.หมู่ฟังก์ชันและพันธะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์(Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR )
- 4) ทดสอบสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลได้แก่ เลขไอโอดีนและค่าความเป็นกรด
- 5) โครงสร้างทางเคมีของไบโอดีเซลโดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR ) และเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance spectrophotometer, FT-NMR )

#### 1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

ทราบถึงสภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันและสภาวะของปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่ให้อัตราของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด

## 1.5 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีดำเนินงาน

ขั้นตอนการดำเนินงาน	เดือน									
	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.	มิ.ย.	
1. ศึกษาหาข้อมูล ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง										
2. ออกแบบวิธีการทดลอง										
3. ทำวิจัยบทที่ 1,2 และ 3										
4. ทำการทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา										
5. ตรวจสอบลักษณะทางเคมีและทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา										
6. ทำการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์										
7. วิเคราะห์ผลการทดลอง										
8. สรุป และรายงานผล										

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ไบโอดีเซล [6]

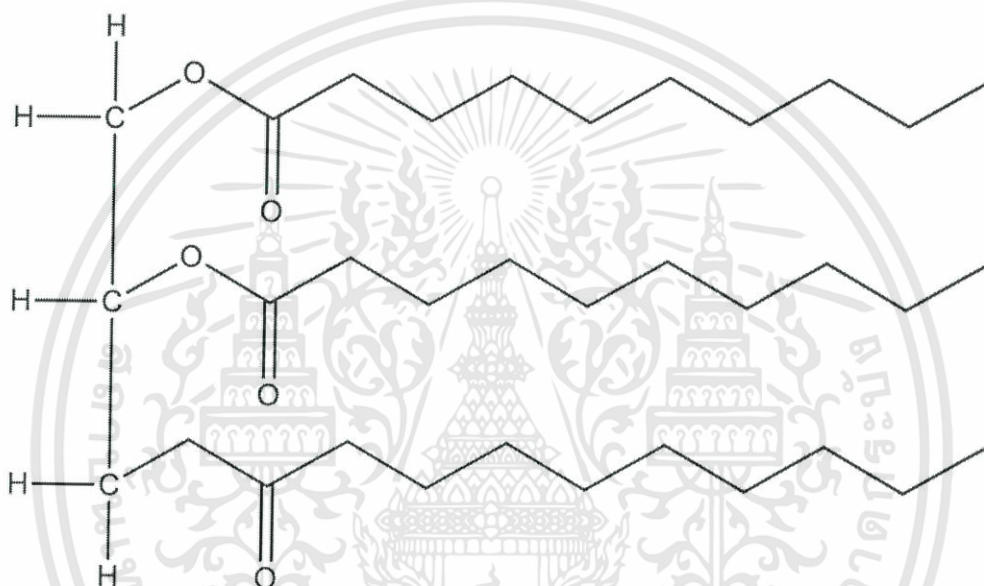
ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนทางเลือกนอกเหนือจากดีเซลที่ผลิตจากปิโตรเลียมซึ่งเป็นเชื้อเพลิงดีเซลที่ผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียนเช่นน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์โดยมีคุณสมบัติการเผาไหม้เหมือนกับดีเซลจากปิโตรเลียมมากจึงสามารถใช้ทดแทนกันได้ คุณสมบัติที่สำคัญอีกอย่างของไบโอดีเซลคือสามารถย่อยสลายได้เองตามกระบวนการทางชีวภาพในธรรมชาติ (Biodegradation) และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการใช้ไบโอดีเซลแทนการใช้น้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมจึงเป็นการช่วยลดมลภาวะในอากาศเนื่องจากไบโอดีเซลมีออกซิเจนผสมอยู่มากกว่าน้ำมันดีเซลอีกทั้งยังสามารถเพิ่มรายได้ให้กับเกษตรกรเพราะไบโอดีเซลผลิตมาจากน้ำมันพืชและไขมันสัตว์

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติโดยทั่วไปของไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล

Fuel Property	Diesel	Biodiesel
Fuel Standard	ASTM D975	ASTM D6751
Lower Heating Value, Btu/gal	~129,050	~118,170
Kinematic Viscosity, (40 °C)	1.3 – 4.1	4.0 – 6.0
Specific Gravity, (60 °F)	0.85	0.88
Density, lb/gal (15 °C)	7.079	7.328
Water and Sediment, Vol%	0.05 Max	0.05 Max
Carbon, wt%	87	77
Hydrogen, wt%	13	12
Sulfur, wt%	0.05 Max	0.0 – 0.0024
Boiling Point, °C	180 – 340	315 – 350
Flash Point, °C	60 – 80	100 – 170
Cloud Point, °C	-18 – 5	-3 – 12
Pour Point, °C	-35 – -15	-15 – 10
Cetane number	40 – 55	48 – 65
Lubricity SLBOCLE, grams	2,000 – 5,000	>7,000

## 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืช [7]

โดยทั่วไปแล้วน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ส่วนมากเป็นสารประกอบประเภทไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับกรดไขมันที่มีคาร์บอนอะตอมตั้งแต่ 10 ถึง 30 ตัว น้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์มีกรดไขมันชนิดต่างๆ กันเป็นองค์ประกอบ โดยที่มีปริมาณของกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างถึงร้อยละ 94-96 ของน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้คุณสมบัติของน้ำมันแต่ละชนิดทั้งทางเคมีและกายภาพแตกต่างกันไปตามคุณสมบัติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์

น้ำมันพืชส่วนใหญ่แล้วมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในกรดไขมันระหว่าง 12 ถึง 18 ตัว มีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวแตกต่างกันไป น้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิ่มตัวปริมาณสูงจะมีค่าไอโอดีนต่ำและค่าไอโอดีนจะสูงขึ้นตามลำดับเมื่อมีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงขึ้น น้ำมันพืชเป็นสารที่ไม่อยู่เสถียร ออกซิไดซ์และเกิดปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันได้ที่อุณหภูมิสูงเมื่อเกิดปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแล้วน้ำมันจะมีความหนืดสูงขึ้นเนื่องจากมีสารเหนียวเกิดขึ้น โดยทั่วไปค่าไอโอดีนของน้ำมันพืชจะเป็นดัชนีชี้บอกถึงการเกิดปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันได้มากหรือน้อย ฉะนั้นการเลือกใช้น้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนต่ำเป็นเชื้อเพลิงจะเป็นการป้องกันการเกิดสารเหนียวอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันในเครื่องยนต์ได้ในเบื้องต้น สมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชต่างๆ

น้ำมันดิบ	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
น้ำมันปาล์มโอสลิน	>56	0.1-1.5	0.5-1.5	38.0-43.5	3.5-5.0	39.8-46.0	10.0-13.5	ND-0.6
น้ำมันปาล์มสเตียร์น	<48	0.1-1.5	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
น้ำมันเมล็ดทับศัพท์	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

\*1 กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวมีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอน 1 แห่ง

\*2 กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวมีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอน 2 แห่ง

\*3 กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวมีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอน 3 แห่ง

## 2.3 ปาล์มน้ำมัน [8]

ปาล์มน้ำมัน (Oil palm) เป็นพืชน้ำมันที่นิยมใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทยในขณะนี้เนื่องจากเป็นพืชที่มีศักยภาพในการนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงสูงกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่น คือมีต้นทุนการผลิตต่ำให้ผลผลิตต่อพื้นที่สูงโดยปาล์มน้ำมันให้ผลผลิตน้ำมันต่อไร่สูงกว่าเมล็ดทับศัพท์ (ซึ่งใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศแถบยุโรป) ถึง 5 เท่าและสูงกว่าถั่วเหลืองที่ใช้กันมากในสหรัฐอเมริกาถึง 10 เท่าเนื่องจากปาล์มน้ำมันเป็นพืชยืนต้นทนต่อผลกระทบจากภัยธรรมชาติ อีกทั้งสามารถเก็บเกี่ยวผลผลิตได้นานถึง 20 ปี จึงทำให้ความต้องการน้ำมันปาล์มดิบในประเทศเพิ่มขึ้นอีกเป็นจำนวนมากในประเทศที่มีการปลูกปาล์มน้ำมันมากที่สุด คือประเทศมาเลเซียสำหรับความคุ้มค่าในการเพาะปลูกปาล์มน้ำมันนั้น จากข้อมูลของกระทรวงเกษตรและสหกรณ์การเกษตร เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าโดยเฉลี่ยการเพาะปลูกน้ำมันมีผลตอบแทนกำไรต่อไร่สูงถึงประมาณ 4,000 บาทต่อปี จึงมีส่งเสริมให้เกษตรกรมีการปลูกปาล์มพันธุ์ดีทดแทนพืชอื่นๆ ที่มีรายได้ต่ำกว่าและให้ความรู้เกี่ยวกับเทคโนโลยีการเพาะปลูกแก่เกษตรกรโดยพื้นที่เพาะปลูกส่วนใหญ่จะอยู่ในพื้นที่ภาคใต้



รูปที่ 2.2 แสดงผลของปาล์มน้ำมัน

ผลปาล์มมีส่วนให้น้ำมันสองส่วนคือเมล็ดใน (Kernel) และเนื้อหุ้มในเมล็ดมีสมบัติคล้ายน้ำมันมะพร้าวคือมีกรดลอริก (Lauric) สูงส่วนน้ำมันปาล์มจากส่วนเนื้อหุ้มเมล็ดมีองค์ประกอบคล้ายน้ำมันหมูมีวิตามินเอและอีสูงกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่น ผลปาล์มสุกมีเอนไซม์ที่ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระในตัวเองสูงอย่างรวดเร็ว ดังนั้นปาล์มสุกเมื่อตัดจากต้นต้องส่งโรงงานสกัดโดยเร็วการสกัดน้ำมันปาล์มมีหลายวิธีมีทั้งสกัดจากปาล์มทั้งผล (เนื้อผสมเมล็ด) สกัดเฉพาะเนื้อปาล์มและสกัดจากเมล็ดในโดยน้ำมันที่ได้จะมีสมบัติและองค์ประกอบแตกต่างกัน น้ำมันจากเมล็ดในปาล์มคิดเป็นร้อยละ 44-55 ของเมล็ดปาล์มแห้ง มักนำมาใช้ทำสบู่และผลิตอาหาร เช่น มาร์گارีนและเนย มีค่าไอโอดีนสูงกว่าน้ำมันมะพร้าวเพราะว่ามีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวเป็นส่วนประกอบมากกว่าและมีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น กรดคาพรอิก (Caproic) และกรดคาไพริก (Caprylic) น้อยกว่าน้ำมันมะพร้าว จุดหลอมเหลวสูงกว่าน้ำมันมะพร้าว  $2^{\circ}\text{C} - 3^{\circ}\text{C}$  และเนื่องจากค่าไอโอดีนสูงกว่าน้ำมันมะพร้าวเมื่อทำ Hydrogenation จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพมากกว่าน้ำมันปาล์ม สามารถแยกออกเป็นส่วนของแข็งและส่วนที่เป็นของเหลวได้โดยการกรองและการบีบอัดความดัน ส่วนที่เป็นของแข็งเรียกว่า สเตียรีนใช้ทำเนย ส่วนที่เป็นของเหลวเรียกว่า โอลีนใช้ บริโภคและอุตสาหกรรมสบู่

น้ำมันปาล์มมีส่วนประกอบจำนวนมากเป็นกรดไขมันอิ่มตัวโดยเฉพาะอย่างยิ่งกรดปาลมิติก (Palmitic) โอลีนเป็นส่วนหนึ่งของเหลวที่เหลือจากการตกผลึกของสเตียรีนซึ่งมีส่วนประกอบของกรด

ไขมันไม่อิ่มตัวสูง เช่น กรดโอเลอิก (Oleic) และกรดลิโนเลอิก (Linoleic) ใช้ น้ำมันปาล์มเป็น  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารอินทรีย์ประเภทไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์จะได้เอสเทอร์ (Ester) และกลีเซอรอล(Glycerol) จากการวิเคราะห์กรดไขมันของน้ำมันปาล์มพบว่า มีกรดไขมันอิ่มตัว เช่น ไมริสติก (Myristic) และสเตียริก (Stearic) รวมร้อยละ 52 ที่เหลือเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัว เช่น โอเลอิก, ลิโนเลอิกและลิโนเลนิก (Linolenic)

## 2.4 ปฏิบัติการที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ไบโอดีเซล [9]

ไบโอดีเซลที่สามารถทดแทนน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม สามารถเตรียมได้ 4 วิธี

### 2.4.1 การนำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรงและการผสม (Direct use and Blending)

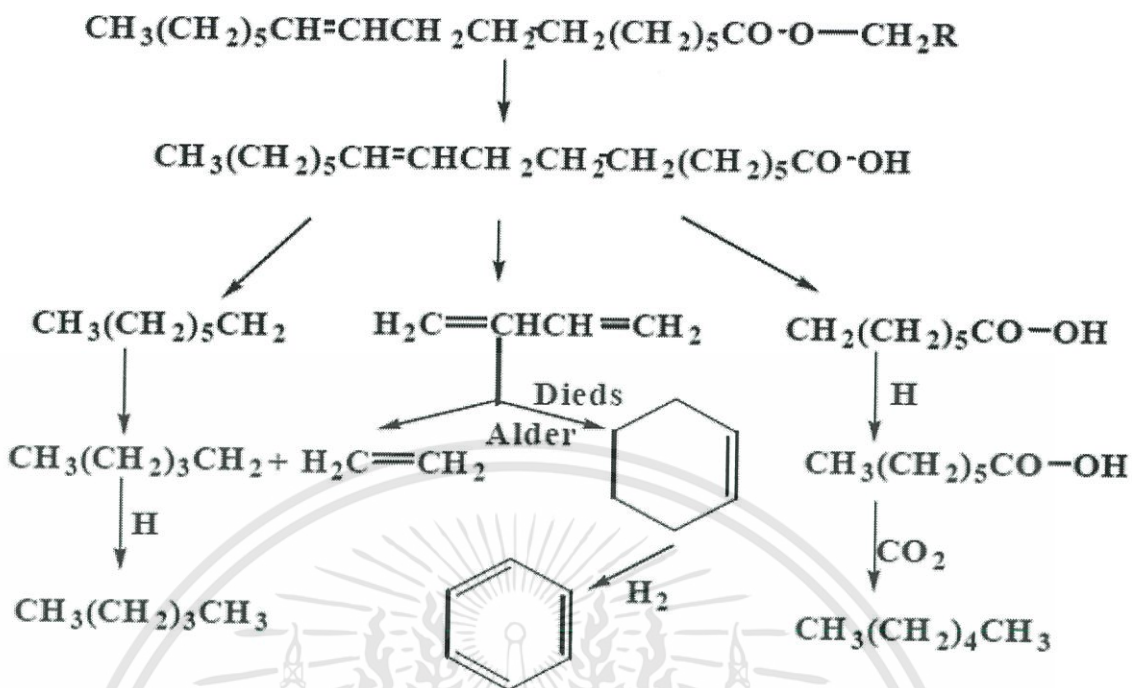
ไบโอดีเซลประเภทนี้เกิดจากการผสมกันระหว่างน้ำมันพืชกับน้ำมันปิโตรเลียม เพื่อลดความหนืดของน้ำมันพืชโดยตรงโดยไม่ต้องเสียสารเคมีอื่นเพื่อการเปลี่ยนแปลง แต่ถ้าผสมมากเกินไปอาจเกิดผลกระทบต่อเครื่องยนต์ในระยะยาว เพราะน้ำมันพืชมีส่วนประกอบของไขมันอิสระนำไปสู่ปัญหาเสื่อมสภาพของน้ำมันเครื่อง ซึ่งทำให้เกิดคราบยางเหนียวจากปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างการเก็บรักษาและปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ทั้งนี้ในการนำน้ำมันพืชผสมกับน้ำมันดีเซล พบว่าอัตราส่วนโดยมวลของน้ำมันดีเซลต่อน้ำมันพืชที่อัตราส่วน 80:20 จะให้ผลเหมือนกรณีใช้น้ำมันดีเซลร้อยละ 100 อัตราส่วนดังกล่าวจึงเป็นที่นิยมใช้มากที่สุด

### 2.4.2 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

ไมโครอิมัลชัน คือ คอลลอยด์ที่กระจายตัวในสภาวะสมดุลโดยมีอนุภาคในคอลลอยด์ส่วนมากอยู่ในช่วง 1-150 นาโนเมตร ซึ่งเป็นวิธีการหนึ่งเพื่อแก้ปัญหาค่าความหนืดสูงในน้ำมันพืชให้มีค่าความหนืดลดลง โดยใช้ควบคู่กับตัวทำละลายเช่น เมทานอล, เอทานอล และ 1-บิวทานอล ไมโครอิมัลชันที่เกิดจากเมทานอลกับน้ำมันพืชจะได้น้ำมันที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล แต่เมื่อนำมาทดสอบกับเครื่องยนต์พบว่าการสะสมตัวของคราบ (ซึ่งเป็นสารประกอบคาร์บอน) เกาะรอบๆ หัวฉีดและวาล์วของเครื่องยนต์ซึ่งเป็นข้อเสียของน้ำมันที่ผลิตโดยวิธีนี้

### 2.4.3 กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Thermal Cracking or Pyrolysis)

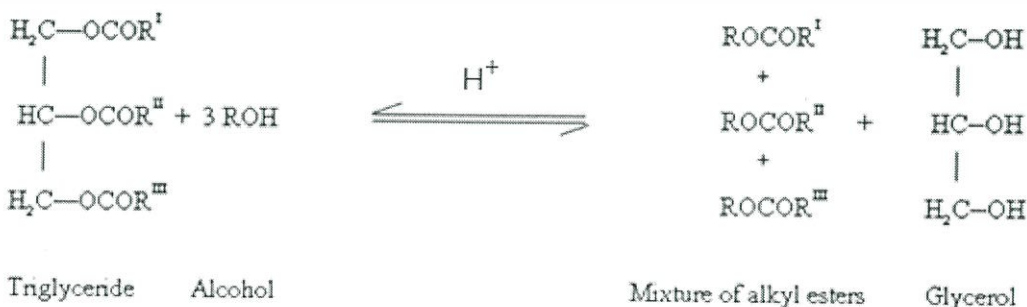
กระบวนการไพโรไลซิสเป็นการเปลี่ยนจากสารประกอบหนึ่งชนิดไปเป็นสารประกอบอื่นๆ มากกว่าหนึ่งชนิด โดยใช้ความร้อนหรือใช้ความร้อนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 2.3) ทั้งนี้จะต้องจำกัดปริมาณอากาศหรือออกซิเจนที่ใช้ในกระบวนการด้วยเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการประมาณ  $450^{\circ}\text{C}$  -  $600^{\circ}\text{C}$  สารประกอบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะถูกทำให้มีขนาดโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งกระบวนการนี้ยากที่จะกำหนดหรือควบคุมให้ได้ผลผลิตตามที่ต้องการเนื่องด้วยความหลากหลายทางปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ วัตถุประสงค์ที่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส ได้แก่ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติ (Natural Fatty Acid) และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการแตกสลายด้วยความร้อน

2.4.4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์ของไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืชที่ผ่านการแปรรูปด้วยกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า ทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (รูปที่ 2.4) โดยการนำเอาน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผ่านการกรองก่อนที่จะถูกนำไปทำปฏิกิริยากับด่างเพื่อกำจัดไขมันอิสระ แล้วจึงผสมรวมกับเมทานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ทำให้สารไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันถูกเปลี่ยนเป็นสารเอสเทอร์และกลีเซอรอล เมื่อกลิเซอรอลถูกนำออกจากน้ำมันพืชแล้วโมเลกุลที่เหลือจะมีสมบัติคล้ายกับน้ำมันปิโตรเลียมจะต่างกันที่โมเลกุลของไบโอดีเซลเป็นกลุ่มของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีกำมะถันหรือองค์ประกอบที่ซับซ้อนอื่นๆ วิธีนี้นิยมในเชิงพาณิชย์



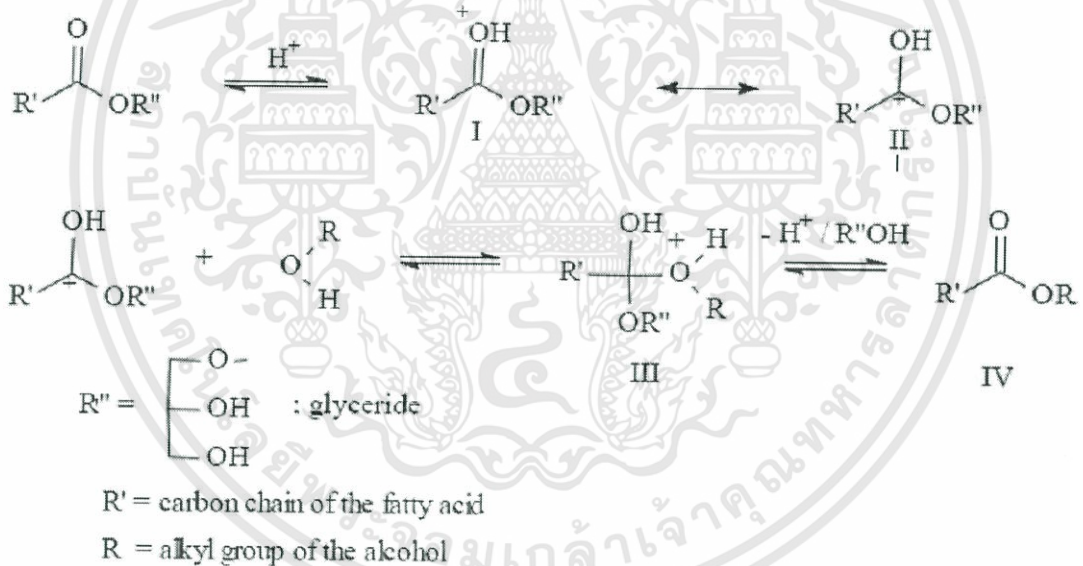
รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่

#### 2.4.4.1 การทำปฏิกิริยาโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดมีข้อเสียคืออัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำมากทำให้ใช้เวลานานในการผลิตไบโอดีเซล กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยขั้นแรกโปรตอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl Group) ของโมโนกลีเซอไรด์เกิดเป็นคาร์โบแคตไอออน (Carbocation) จากนั้นคาร์โบแคตไอออนจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เกิดเป็นสารมัธยันตร์เตตระฮีดรอล (Tetrahedral Intermediate) และเมื่อกำจัดกลีเซอรอลและโปรตอนก็จะได้อีเทอร์ ในการผลิตไบโอดีเซลกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ราคาถูกและสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยเปลี่ยนเป็นกรดไขมันอิสระให้เป็นเอสเทอร์ ซึ่งน้ำจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดลดลงอย่างมากทำให้อีเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันลดลง กลไกการเกิดปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดแสดงดังรูปที่ 2.5

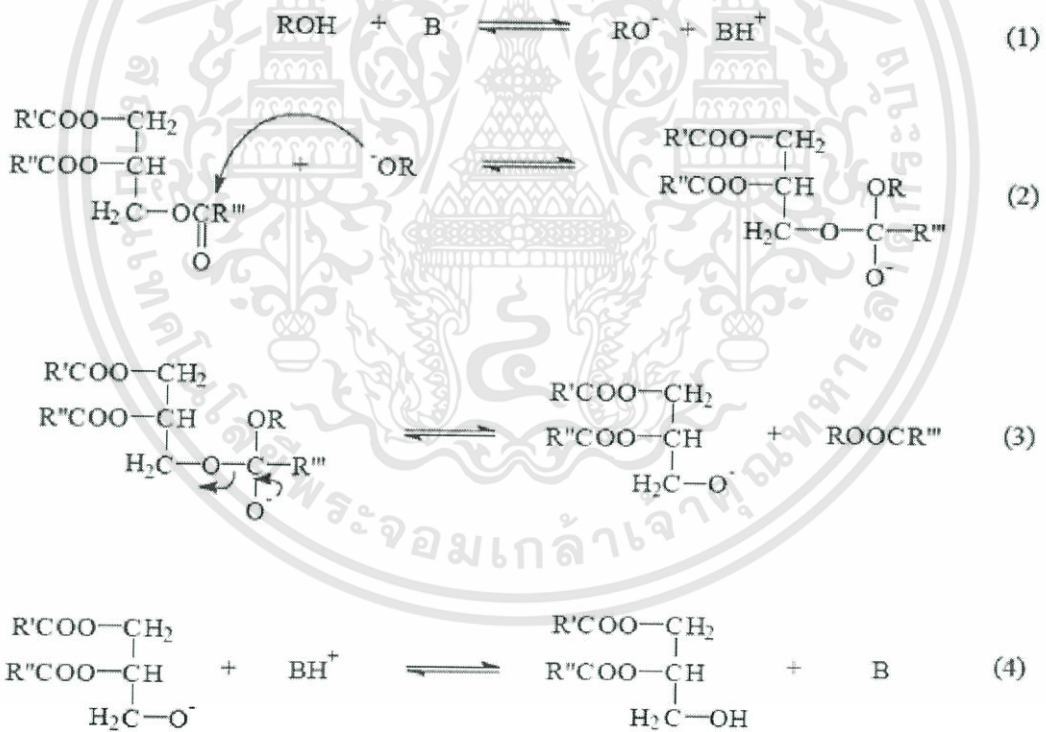


รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด

#### 2.4.4.2 การทำปฏิกิริยาโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสเป็นระบบที่ได้รับความนิยมที่สุดเนื่องจากมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุดให้ปริมาณไบโอดีเซลสูงในระยะเวลาอันสั้น กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยขั้นตอนที่หนึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสจะเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เกิดเป็น อัลคอกไซด์ (Alkoxide, RO) และโปรโตเนต (Protonated Catalyst, BH<sup>+</sup>) จากนั้นขั้นตอนที่สอง อัลคอกไซด์จะเอกลำนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นสารมัธยันตร์เตตระฮีดรอลล์ (Tetrahedral Intermediate) ขั้นตอนที่สามสารมัธยันตร์เตตระฮีดรอลล์จะเปลี่ยนไปเป็นอัลคิลเอสเทอร์และแอนไอออนของไตรกลีเซอไรด์ ขั้นตอนที่สี่แอนไอออนของไตรกลีเซอไรด์จะทำปฏิกิริยากับโปรตอนเนตเกิดเป็นไตรกลีเซอไรด์และให้ตัวเร่งเบสกลับคืนมา การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นที่นิยมในการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากมีราคาถูกและเป็นตัวเร่งที่ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็ว แต่ข้อจำกัดคือปฏิกิริยาจะมีความไวต่อน้ำและกรดไขมันอิสระโดยน้ำจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงขณะที่กรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสทำให้เกิดปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันหรือเกิดสบู่ทำให้สิ้นเปลืองตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้และการเกิดสบู่ยังทำให้เกิดคอลลอยด์ ซึ่งเป็นผลให้การเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับไบโอดีเซลทำได้ยากขึ้น ดังนั้นก่อนที่จะนำน้ำมันพืชและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสมาใช้เป็นวัตถุดิบจึงควรที่จะไล่น้ำออกก่อน [9] กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูป 2.6



รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส

### 2.4.4.3 การทำปฏิกิริยาในเหนือวิกฤตของเมทานอล [10]

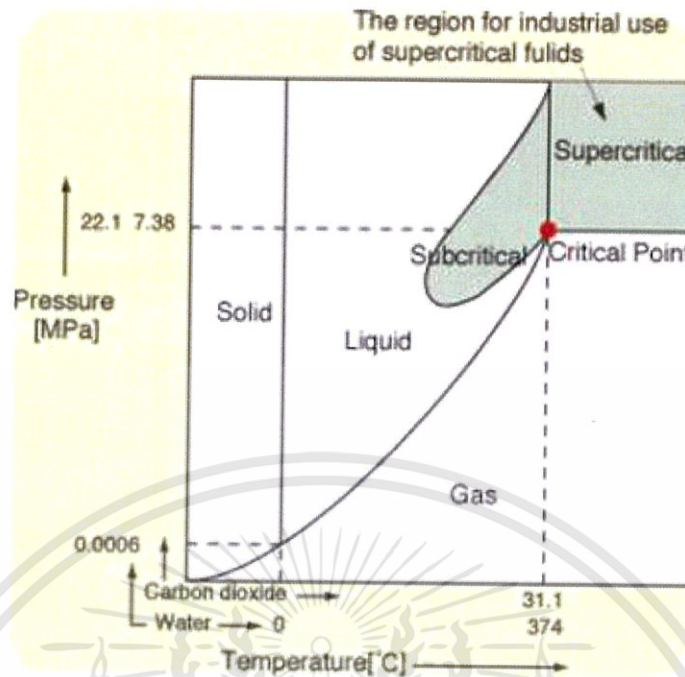
การทำปฏิกิริยาในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลเป็นวิธีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะที่สภาวะนี้ต้องใช้อุณหภูมิสูง ทำให้พันธะไฮโดรเจนของเมทานอลอ่อนลงและสภาพขี้ของเมทานอลลดลงทำให้เมทานอลกับน้ำมันพืชสามารถรวมเป็นเฟสเดียวกันได้

ตารางที่ 2.3 สมบัติของไหลภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว

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

#### ของไหลเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical fluid, SCF)

ของไหลเหนือภาวะวิกฤต หมายถึง สารใดๆในสภาวะซึ่งจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือเป็นของเหลว เมื่อพิจารณาถึงแก๊สที่สามารถเปลี่ยนเป็นของเหลวได้มีอยู่ 2 วิธีโดยการลดอุณหภูมิหรือการเพิ่มความดัน เพื่อลดพลังงานจลน์ทำให้ระยะระหว่างโมเลกุลลดลงเกิดแรงดึงดูดระหว่างกัน ควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดๆ หนึ่งโมเลกุลของแก๊สจะมีพลังงานจลน์มาก ถึงแม้ว่าจะให้ความดันเท่าไรก็ไม่สามารถทำให้แก๊สเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ อุณหภูมิวิกฤต ความดันที่จุดๆ นี้ เรียกว่า ความดันวิกฤต เพราะฉะนั้นจุดวิกฤตคือ จุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิวิกฤตและมีความดันเท่ากับความดันวิกฤตที่อุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิวิกฤต และความดันมากกว่าความดันวิกฤต เรียกว่า สภาวะเหนือวิกฤต โดยสารที่อยู่ในสภาวะนี้จะจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือเป็นของเหลว



รูปที่ 2.7 เฟสไดอะแกรมของของไหลเหนือภาวะวิกฤต

ของไหลเหนือภาวะวิกฤตมีคุณสมบัติอยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลว จากตารางที่ 2.3 พบว่าความหนาแน่นของของไหลเหนือภาวะวิกฤต มีค่าใกล้เคียงกับของเหลว เมื่อนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย โมเลกุลของสารที่ต้องการละลายจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของของไหลเหนือภาวะวิกฤต เกิดอันตรกิริยากันเกิดการละลายได้ดี ขณะเดียวกันของไหลเหนือภาวะวิกฤตมีความหนืดและการแพร่กระจายใกล้เคียงกับแก๊ส ทำให้สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลายได้ดีและด้วยสมบัติเหล่านี้จึงนำของไหลเหนือภาวะวิกฤตมาใช้เป็นตัวทำละลาย

ตารางที่ 2.4 แสดงประเภทปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน [11]

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน		
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันมีตัวเร่งปฏิกิริยา	ภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล	
กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา
- ทำปฏิกิริยา 1-45 ชั่วโมง	- ทำปฏิกิริยา 1-8 ชั่วโมง - เกิดปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน	- ทำปฏิกิริยา 2-4 ชั่วโมง - ผลผลิตที่ได้อาจมีความบริสุทธิ์สูง

## 2.5 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา [12]

### 2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst)

คือตัวเร่งที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยาไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์และปฏิกิริยาในสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน แต่มีข้อเสียคือ มักสลายตัวหรือเสียสภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

### 2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst)

คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยาเช่นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลวการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลายๆ อย่างเช่น ปุ๋ย ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิงเส้นใยสังเคราะห์ เป็นต้น เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่า สามารถใช้ได้ ในสภาวะที่มีอุณหภูมิหรือความดันสูงได้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

ตารางที่ 2.5 เป็นการเปรียบเทียบสมบัติและปัจจัยต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูงและสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า อีกทั้งสภาวะการทดลองที่ใช้ไม่รุนแรงสามารถศึกษากลไกของปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีต่างๆ และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน แต่มีข้อเสีย คือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก วิธีการที่ใช้ส่วนใหญ่คือการกลั่นหรือการสกัดด้วยตัวทำละลายและการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยากกว่าและอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์นั้นสั้นกว่า

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ ในสภาวะที่มีอุณหภูมิ และ/หรือ ความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานและอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า

ตารางที่ 2.5 การเปรียบเทียบปัจจัยต่างๆ ในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์

ปัจจัยหรือตัวแปรที่น่าสนใจ	การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์	การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์
กัมมันตภาพเมื่อเทียบปริมาณโลหะที่เท่ากัน	สูง	แปรค่าได้
สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา	สูง	แปรค่าได้
สถานะของตัวเร่งปฏิกิริยา	ไม่รุนแรง	รุนแรง
อายุการใช้งานของตัวเร่ง	แปรค่าได้	นาน
ความไวของตัวเร่งต่อการเกิดพอยซัน	ต่ำ	สูง
ปัญหาจากการแพร่	ไม่มี	อาจมีผล
การนำตัวเร่งกลับมาใช้งาน	แพง	ทำได้
การปรับสมบัติเชิงโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเปลี่ยนอะตอมที่เป็นองค์ประกอบ	อาจทำได้	สามารถทำได้

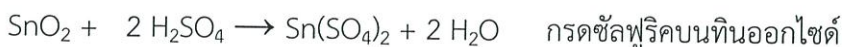
### 2.5.3 ทินออกไซด์ (Tin(IV)Oxide) [13,14]

มีสูตรเป็น  $\text{SnO}_2$  เป็นรูปแบบทั่วไปที่พบในแร่ดีบุก ลักษณะไม่มีสี มีคุณสมบัติทางแม่เหล็กเป็นสารประกอบที่โมเลกุลมีทั้งประจุบวกและประจุลบ โดยทั่วไปเกิดขึ้นตามธรรมชาติไม่มีความบริสุทธิ์เนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับอากาศ ทินออกไซด์มีมวลโมเลกุล  $150.71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ความหนาแน่นที่บรรยากาศเท่ากับ  $6.95 \text{ g}/\text{cm}^3$  มีจุดหลอมเหลวสูงมากอยู่ที่  $1,630 \text{ }^\circ\text{C}$  และมีจุดเดือดอยู่ที่  $1,800\text{-}1900 \text{ }^\circ\text{C}$  โดยทั่วไป  $\text{SnO}_2$  จะอยู่ในรูปของ  $\text{O}=\text{Sn}=\text{O}$  และเป็นชนิด n-type และมีช่องว่างพลังงานกว้าง  $3.6 \text{ eV}$  เป็นออกไซด์ที่เป็นตัวกึ่งนำไฟฟ้า และเนื่องจากที่มันมีความโปร่งแสง และนำไฟฟ้าได้ มันจึงถูกนำมาใช้ในหลายงาน เช่น ใช้ในการเป็นตัวนำในแผงโซลาร์เซลล์, ใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา, ใช้เป็นตัวตรวจจับทางเคมีที่อยู่ในรูปของแข็ง และใช้ในงานอื่นอีกมากมาย โดยที่พื้นผิวของ Sn คือส่วนสำคัญ เพราะว่าวาเลนซ์ของ Sn จะถูกรีดิวซ์จาก  $\text{Sn}^{4+}$  ไปเป็น  $\text{Sn}^{2+}$  โดยทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอะตอมที่เข้าทำปฏิกิริยา

$\text{SnO}_2$  มีพหุสัณฐานหลากหลายรูปแบบ เช่น Rutile, tetragonal, tP6 ซึ่งรูปแบบเหล่านี้จะพบได้ แต่ที่พบได้บ่อยสุดจะอยู่ในแร่แคสสิเทอไรต์ (cassiterite)  $\text{SnO}_2$  โดย  $\text{SnO}_2$  มีพื้นที่ผิวอยู่ประมาณ  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  แต่ว่าขนาดของพื้นผิวก็จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา (แคลไซน์) และตัวเร่งกรด หากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาพอเหมาะ และมีการเติมตัวเร่งกรดลงไป พื้นที่ผิวก็จะเพิ่มขึ้นทำให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ

ทินออกไซด์แม้จะไม่สามารถละลายในน้ำได้เนื่องจากเป็นสารประกอบที่มีขั้ว แต่จะถูกทำลายด้วยกรดเฮโลเจน หรือ กรดซัลฟูริกบนทินออกไซด์ ภายในเวลาหลายชั่วโมงตัวอย่างปฏิกิริยาดังรูป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 2.8 แสดงปฏิกิริยาการละลายของทินออกไซด์ในกรด

ประโยชน์ของทินออกไซด์สามารถใช้ร่วมกับวานาเดียมในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอะโรมาติกในการสังเคราะห์กรดคาร์บอกซิลิกและแอนไฮไดรด์

## 2.6 สมบัติทางด้านเชื้อเพลิงที่สำคัญของไบโอดีเซล [15]

### 2.6.1 ค่าความร้อน (Heating value)

ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิง คือ ปริมาณความร้อนที่ต้องถ่ายเทออกจากเชื้อเพลิงเนื่องจากการสันดาปที่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ในระบบ ค่าที่ได้จะอยู่ในรูปของพลังงานต่อปริมาณของมวลสาร นิยมวัดโดยใช้เครื่อง Bomb Calorimeter โดยปกติการสันดาปของเชื้อเพลิงจำพวกสารไฮโดรคาร์บอนเมื่อสันดาปในบรรยากาศของออกซิเจน ผลของการสันดาปจะได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ (ซึ่งอยู่ในสถานะของไอ) ถ้าไอน้ำสามารถกลั่นตัวแล้วคายความร้อนแฝงออกมา ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงที่ได้จะเป็นค่าความร้อนแฝงสูงสุด แต่ถ้าไอน้ำไม่กลั่นตัวค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงจะเป็นค่าความร้อนต่ำ

### 2.6.2 จุดวาบไฟ (Flash point)

จุดวาบไฟ หมายถึงอุณหภูมิที่ต่ำที่สุดที่ไอของสารติดไฟและลุกไหม้เมื่อมีเปลวไฟอยู่เหนือหน้าของสารถ้าเอาเปลวไฟออกสารจะไม่ลุกไหม้อีกต่อไปซึ่งจะมีความสำคัญในด้านการป้องกันอันตรายจากอัคคีภัยในการเก็บรักษาแต่ไม่มีผลต่อสมบัติการเผาไหม้และประสิทธิภาพของเครื่องยนต์โดยปกติแล้วอุณหภูมิจุดวาบไฟของไบโอดีเซลจะมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลแต่อย่างไรก็ตามไบโอดีเซลอาจมีจุดวาบไฟที่ต่ำกว่าปกติได้หากในผลิตภัณฑ์มีปริมาณแอลกอฮอล์จากกระบวนการผลิตหลงเหลือหรือเจือปนอยู่ซึ่งควรต้องกำจัดออกเพื่อให้มีจุดวาบไฟสูงปลอดภัยในการขนส่งเชื้อเพลิง

### 2.6.3 ความหนืด (Viscosity)

ความหนืดหรือความข้นใส คือความหนืดเชิงจลศาสตร์ของน้ำมันดีเซลมีผลต่อรูปร่างของละอองน้ำมันที่ฉีดออกมาจากหัวฉีดถ้าน้ำมันมีความหนืดเชิงจลศาสตร์สูงจะทำให้การฉีดเป็นฝอยไม่ดี ละอองน้ำมันมีขนาดใหญ่ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์แต่หากน้ำมันมีความหนืดต่ำเกินไปจะทำให้ น้ำมันที่พ่นออกมาเป็นฝอยละเอียดมากแต่ไม่พุ่งไปไกลเท่าที่ควรทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์เช่นกัน เนื่องจกน้ำมันรวมตัวกับอากาศได้ไม่ดีประสิทธิภาพด้านกำลังของเครื่องยนต์ก็จะลดลง

### 2.6.4 ค่าความเป็นกรด (Acid value)

ค่าความเป็นกรดจะแสดงถึงปริมาณของกรดไขมันอิสระในไบโอดีเซล ซึ่งส่งผลต่ออายุการใช้งานของน้ำมัน เนื่องจากการเสื่อมสภาพของน้ำมันนอกจากจะเกิดจากการออกซิไดซ์พันธะคู่ของกรดไขมันแล้ว ยังอาจเกิดจากการสลายพันธะเอสเทอร์ให้กรดไขมันอิสระออกมา ปริมาณกรดไขมันอิสระ

รวมทั้งค่าความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นจึงเป็นตัวบ่งชี้คุณภาพและความเก่าใหม่ของน้ำมัน ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.6.5 เลขไอโอดีน (Iodine value)

ค่าไอโอดีนคือค่าที่มีความสัมพันธ์กับความไม่อิ่มตัวของน้ำมันพืชโดยวัดเป็นจำนวนกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดซับด้วยน้ำมัน 100 กรัมซึ่งค่าไอโอดีนสามารถใช้เป็นดัชนีบ่งชี้การเกิดพอลิเมอร์ไรซ์ (การเกิดยางเหนียวเกิดในเครื่องยนต์) ถ้าน้ำมันพืชที่ถูกนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงมีค่าตัวเลขไอโอดีนต่ำก็จะป้องกันการเกิดพอลิเมอร์ไรซ์ของน้ำมันพืชในเครื่องยนต์ได้นอกจากนี้ น้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนสูงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศได้มากทำให้โครงสร้างของน้ำมันพืชเกิดการเสถียรภาพได้เป็นสารประเภทคีโตน แอลดีไฮด์ และกรดออกมาผสมอยู่ในน้ำมัน

ตารางที่ 2.6 แสดงคุณสมบัติมาตรฐานของไบโอดีเซล

คุณสมบัติ		ข้อกำหนด		วิธีทดสอบ
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 °C , เซนติสโตรก	(Viscosity at 40 °C , cSt)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	3.5 5.0	ASTM D 445
จุดวาบไฟ (°C)	(Flash Point , °C)	ไม่ต่ำกว่า	120	ASTM D 93
ค่าความเป็นกรด มิลลิกรัมโพตัสเซียม ไฮดรอกไซด์/กรัม	(Acid Value , mg KOH/g)	ไม่สูงกว่า	0.50	ASTM D 664
ค่าไอโอดีน กรัมไอโอดีน/100 กรัม	(Iodine Value , g Iodine / 100 g)	ไม่สูงกว่า	120	EN 14111

## 2.7 ประโยชน์ของไบโอดีเซล [16, 17]

### 2.7.1 ประโยชน์ด้านสิ่งแวดล้อม

การใช้ไบโอดีเซลสามารถลดพิษทางอากาศ ซึ่งเป็นผลจากการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ คณะกรรมการไบโอดีเซลแห่งชาติ (National Biodiesel Board) และสำนักงานป้องกันสิ่งแวดล้อมของประเทศสหรัฐอเมริกา (US Environmental Agency) ได้ทำการทดลองวิจัยใช้ไบโอดีเซลสูตรต่างๆ กับเครื่องยนต์ดีเซลและได้รายงานว่ไบโอดีเซลสูตร B100 และ B20 สามารถลดมลพิษลดปล่อยจากการเผาไหม้ได้อย่างมีนัยสำคัญ ในส่วนกรมอุทกหารเรือ กองทัพเรือก็ได้รายงานผลการทดลองใช้น้ำมันไบโอดีเซลกับเครื่องยนต์ดีเซล ขนาด 145 แรงม้าว่าสามารถลดควันดำได้มากกว่าร้อยละ 40 การใช้ไบโอดีเซลสามารถลดการปล่อยแก๊สเรือนกระจกเพราะผลิตจากพืชการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่ใช่แล้ว นอกจากช่วยลดการนำน้ำมันที่ใช่แล้วไปประกอบอาหารซ้ำแล้วยังช่วยป้องกันมิให้น้ำมันที่ใช่แล้ว (ซึ่งมีสารไดออกซินที่เป็นสารก่อมะเร็ง) ไปผลิตเป็นอาหารสัตว์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.7.2 ประโยชน์ทางด้านสมรรถนะเครื่องยนต์

การผสมไบโอดีเซลในระดับร้อยละ 1-2 สามารถช่วยเพิ่มดัชนีการหล่อลื่นให้กับน้ำมันดีเซลจากผลการทดลองของสถาบันวิจัยและเทคโนโลยีของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) พบว่าการเติมไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชใช้แล้วและน้ำมันมะพร้าวในอัตราร้อยละ 0.5 สามารถเพิ่มดัชนีการหล่อลื่นได้ถึง 2 เท่าประสิทธิภาพการเผาไหม้ดีขึ้น เนื่องจากในไบโอดีเซลมีออกซิเจนผสมอยู่ประมาณร้อยละ 10 ทำให้การผสมระหว่างอากาศกับน้ำมันมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและเป็นการเพิ่มอัตราส่วนปริมาตรของอากาศต่อน้ำมันได้เป็นอย่างดี จึงทำให้การเผาไหม้ดีขึ้น ถึงแม้ว่าค่าความร้อนของไบโอดีเซลจะต่ำกว่าน้ำมันดีเซลประมาณร้อยละ 10 แต่ข้อดีข้อนี้ไม่มีผลกระทบต่อการใช้งาน เพราะการใช้ไบโอดีเซลทำให้การเผาไหม้ดีขึ้น จึงทำให้กำลังเครื่องไม่ลดลง

### 2.7.3 ประโยชน์ด้านเศรษฐกิจ

การใช้ไบโอดีเซลช่วยสร้างงานในชนบทด้วยการสร้างตลาดพลังงานไว้รองรับผลผลิตทางการเกษตรที่เหลือจากการบริโภคการใช้ไบโอดีเซลสามารถช่วยลดการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศได้บางส่วน ซึ่งในแต่ละปีประเทศไทยสูญเสียเงินตราต่างประเทศเพื่อการนำเข้าน้ำมันดิบกว่า 300,000 ล้านบาท

### 2.7.4 ประโยชน์ด้านการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงภายในประเทศ

ประเทศไทยมีสัดส่วนการใช้น้ำมันดีเซลสูงกว่าน้ำมันเบนซินมากตลาดน้ำมันดีเซลในประเทศไทยมีมูลค่ามากกว่าน้ำมันเบนซินกว่า 2 เท่าและในอนาคตมีแนวโน้มที่โรงกลั่นอาจจะผลิตน้ำมันดีเซลไม่เพียงพอต่อการใช้ภายในประเทศ ดังนั้นการใช้ไบโอดีเซลจึงช่วยลดความไม่สมดุลด้านการผลิตของโรงกลั่นได้ ซึ่งการผสมไบโอดีเซลในอัตราส่วนร้อยละ 1 - 2 ช่วยเพิ่มความหล่อลื่นในน้ำมันดีเซลได้ โดยเฉพาะกรณีที่จะมีการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซล

## 2.8 ผลกระทบของไบโอดีเซลที่มีต่อเครื่องยนต์ [18]

เนื่องจากน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐานสากล มีคุณสมบัติเทียบเคียงได้กับน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปิโตรเลียม ดังนั้นผลกระทบต่อเครื่องยนต์ถือว่าไม่มีผลทางด้านลบ หรือกรณีเครื่องยนต์เก่า อาจมีความจำเป็นต้องเปลี่ยนซีลยางบางส่วน โดยทั่วไปการใช้น้ำมันไบโอดีเซลในต่างประเทศนั้น นิยมผสมเป็นสูตรต่างๆ เช่น

- B2 (ไบโอดีเซล 2% : ดีเซล 98%) มีจำหน่ายทั่วไปในมลรัฐมินนิโซตา ประเทศสหรัฐอเมริกา และได้บังคับใช้ทั้งมลรัฐ
- B5 (ไบโอดีเซล 5% : ดีเซล 95%) มีจำหน่ายทั่วไปในประเทศฝรั่งเศส โดยกว่าครึ่งหนึ่งของน้ำมันดีเซลที่จำหน่ายเป็นน้ำมันสูตร B5
- B20 (ไบโอดีเซล 20% : ดีเซล 80%) เป็นน้ำมันผสมที่คณะกรรมการไบโอดีเซลแห่งชาติและสำนักงานป้องกันสิ่งแวดล้อมของประเทศสหรัฐอเมริกาแนะนำให้ใช้ตามกฎหมายยานยนต์

เชื้อเพลิงทดแทนของประเทศ (Alternative Motor Fuels Act:AMFA1988) ปัจจุบันนิยมใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในประเทศสหรัฐอเมริกา โดยเฉพาะรถของบริษัทและรถของหน่วยงานราชการ รวมทั้งการใช้ยานยนต์ในพื้นที่ที่ต้องคำนึงถึงมลพิษเป็นพิเศษ เช่น รถรับส่งนักเรียน รถประจำทาง เรือหรือเครื่องจักรกลที่ใช้ในเหมืองแร่ ทั้งนี้ได้รับการรับรองจากบริษัทผู้ผลิตระบบหัวฉีดน้ำมันและเครื่องยนต์

- B40 (ไบโอดีเซล 40% : ดีเซล 60%) เป็นสูตรที่ใช้ในรถขนส่งมวลชนในประเทศฝรั่งเศส ทั้งนี้เพื่อผลในการลดมลพิษ
- B100 (ไบโอดีเซล 100%) เป็นน้ำมันไบโอดีเซลร้อยละ 100 ที่ใช้ในประเทศเยอรมนีและออสเตรียโดยได้รับการรับรองจากบริษัทผู้ผลิตรถยนต์รายใหญ่ของประเทศ

จากตารางที่ 2.8 และ 2.9 พบว่าแม้เครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลจะปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกมาในปริมาณใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล แต่ปริมาณของไฮโดรคาร์บอน แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ ฝุ่นละอองและสารก่อมะเร็งอื่นจะมีปริมาณน้อยกว่า จึงส่งผลดีในแง่สิ่งแวดล้อมและสุขภาพของประชาชน ทั้งนี้หากมีการผสมไบโอดีลกับน้ำมันดีเซลจะส่งผลให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรคาร์บอน ฝุ่นละอองและสารก่อมะเร็งลดลงในสัดส่วนที่น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับไบโอดีเซลบริสุทธิ์

ตารางที่ 2.7 แสดงการเปรียบเทียบมลพิษในไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซล [19]

แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์	เทียบเท่ากับน้ำมันดีเซล
ไฮโดรคาร์บอน	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 40
แก๊สไนโตรเจนออกไซด์	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 15
ฝุ่นละออง	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 40
สารก่อมะเร็ง	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 50

ตารางที่ 2.8 แสดงการเปรียบเทียบผลการใช้ไบโอดีเซล 100%(B100)และน้ำมันดีเซลซึ่งผสมด้วยไบโอดีเซล 20% (B20) [19]

มลพิษในไอเสีย	ไบโอดีเซล 100 % (B100)	น้ำมันดีเซลที่มีไบโอดีเซล 20 % (B20)
1. แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์	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

M.D. Serio และคณะ [20] ในปัจจุบันนี้ ไบโอดีเซลจำนวนมาก (หรือ fatty acids methyl ester, FAME) นั้นถูกผลิตโดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ (TG) ที่ได้จากน้ำมันบริสุทธิ์

หรือน้ำมันชนิดที่รับประทานได้ ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเบสชนิดเอกพจน์ แต่อย่างไรก็ตาม ราคาของเอกลสารเป็นเอกลสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อเข้าสู่ขั้นตอนเชิงพาณิชย์ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้นั้นมาราคาค่อนข้างสูงกว่าราคาของเชื้อเพลิงดีเซล ดังนั้นเพื่อให้ราคาต่ำลงและสามารถแข่งขันในราคาที่ต่ำได้ จึงใช้น้ำมันที่ราคาต่ำเช่น ไขมัน หรือ พวคน้ำมันที่ผ่านการใช้งานมาแล้วในการเป็นสารตั้งต้นแทน การที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสชนิดเอกพันธ์ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันกับพวคน้ำมันหรือไขมันที่ผ่านการใช้งานแล้วนั้นเป็นไปได้ยาก เนื่องจากน้ำมันที่ผ่านการใช้แล้วมักมีกรดไขมันอิสระอยู่จำนวนมาก (FFA) ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการใช้ เกลือคาร์บอกซิลิก (carboxylic salts) ซึ่งน่าจะเป็นไปได้มากที่สุด เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นนั้นว่องไวกับน้ำมันที่มีความเข้มข้นกรดไขมันอิสระสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไว (Cd, Mn, Pb, Zn) นั้นขึ้นอยู่กับแต่ละตัวและความว่องไวของการชนกับแคทไอออนที่มีความเป็นกรด

G. Guan และคณะ [21] การที่เมทานอลและน้ำมันพืชไม่รวมตัวกันนั้นทำให้ไม่เกิดการถ่ายโอนมวลในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันพืช เพื่อที่จะให้ปัญหานี้หมดไป ไดเมทิล อีเทอร์จึงถูกใช้เป็นตัวเป็นตัวทำละลายร่วมที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเพื่อที่จะผลิตให้ได้สารละลายเนื้อเดียว เมทิลเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันข้าวโพดทั้งที่มีการเติมและไม่เติมของไดเมทิลอีเทอร์(DME) จะถูกทำปฏิกิริยาโดยใช้กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก (PTSA), กรดเบนซีนซัลโฟนิก และ กรดซัลฟิวริก PTSA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ซึ่งผลผลิตของ FAME นั้นสูงถึง 97.1% เมื่อใช้ PTSA 4% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 80 °C เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมงในเมื่อใช้ตัวทำละลายร่วม DME ไบโอดีเซลที่ได้ประกอบไปด้วย เมทิล ปาล์มมิเตท (9.1 % โดยน้ำหนัก), เมทิล โอลีเอท (33.9% โดยน้ำหนัก), เมทิล ไลโนลีเอท (53.5% โดยน้ำหนัก), เมทิล ไลโนลีเนท (3.0% โดยน้ำหนัก) และเมทิล อาราซิเดท (0.5% โดยน้ำหนัก) และองค์ประกอบที่ได้เหมือนกับของไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันข้าวโพดที่มีการรายงานไว้ ผลกระทบของความเข้มข้นของ FFA และ ปริมาณผลผลิตที่ได้ของน้ำมัน FAME จะถูกนำไปตรวจสอบ ประสิทธิภาพทั้งหมดนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยามีแนวโน้มดีขึ้นเมื่อมีการใส่ DME ลงในระบบ

M.K. Lam และคณะ [22] ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนที่สามารถย่อยสลายได้และมลพิษน้อยผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ในเชิงเศรษฐกิจไม่สามารถนำน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์มาผลิตเป็นไบโอดีเซลได้เนื่องจากมีมูลค่าต้นทุนที่สูง โดยทั่วไปจะนำน้ำมันที่ผ่านการใช้งานมาแล้วซึ่งจะประกอบด้วยกรดไขมันอิสระสูง (FFA) ส่งผลให้การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีประสิทธิภาพต่ำ จึงได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดที่เป็นกรด คือซัลเฟตทินออกไซด์ ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม (Impregnation method) สำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ได้ทำการศึกษการผสม ซิลิกาและอะลูมินาด้วยอัตราส่วนต่างๆกับทินออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและยังทำการศึกษตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะต่างๆ เช่น อุณหภูมิที่ทำการเผา อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา เวลาในการทำปฏิกิริยา เปอร์เซนต์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ได้ผลว่า  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$  ที่มีอัตราส่วน  $\text{SnO}_2 : \text{SiO}_2$  เท่ากับ 3 ให้ผลิตภัณฑ์ที่สูงที่สุดถึง 92.3 % โดยการทำปฏิกิริยาที่ 150 °C อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 15 ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

S.J. Yoo และคณะ [23] ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลที่เหนือจุดวิกฤติหรือกึ่งวิกฤติร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันเรปซีดถูกใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (SrO, CaO, ZnO, TiO<sub>2</sub> และ ZrO<sub>2</sub>) เพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพที่สูงที่สุดของ heterogeneous catalyst โดยการหาน้ำหนักน้อยที่สุดที่หายไปของ SrO และ CaO ที่ละลายในไบโอดีเซล ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเพราะเนื่องจากเปลี่ยนเป็นสตรอนเทียมเมท็อกไซด์ (Strontium methoxide) และ แคลเซียมเมท็อกไซด์ (Calcium methoxide) ตามลำดับ จากงานวิจัยพบว่าซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันน้ำมันเรปซีดเนื่องจากการมีความว่องไวสูงและการสูญเสียน้ำหนักต่ำสุดในเมทานอลที่เหนือจุดวิกฤติ เงื่อนไขการเกิดปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 40 ZnO 1.0 WT.% และเวลาในการทำปฏิกิริยาเวลา 10 นาที กระบวนการเหนือจุดวิกฤติ (Supercritical) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประหยัดในทางเศรษฐกิจ

M.K. Lam และคณะ [24] ได้ทำการศึกษาสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Solid acid sulfated tin oxide ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ของน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง (FFA) ให้เป็นไบโอดีเซล อย่างไรก็ตามการที่ไม่รวมกันของ เมทานอล น้ำมัน และตัวเร่งในตอนแรก ทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าและใช้เวลานาน วิธีการหนึ่งที่เป็นไปได้ที่จะเอาชนะข้อจำกัดดังกล่าว คือใช้ตัวทำละลายร่วม ที่สามารถละลายได้ดีในน้ำมันและเมทานอล ดังนั้นในปัจจุบัน มีการใช้ไบโอดีเซลเป็นตัวทำละลายร่วมสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ตัวเร่งที่ถูกนำมาศึกษาคือ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (Solid acid catalyst) การใช้ไบโอดีเซลเป็นตัวทำละลายร่วมพบว่ามีผลผลิต FAME สูงสุดถึง 88.2% (สูงกว่าที่ไม่ใช้ตัวทำละลายร่วมเกือบ 30%) ซึ่งใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาสั้น (1.5 ชั่วโมง) ตั้งเงื่อนไขต่อไปนี้ อุณหภูมิ 150 °C อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันคือ 15 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 6%wt (Weight of oil)

## บทที่ 3

### การดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

- 1) น้ำมันปาล์มแฉ้ว บริษัท ปาล์มออยล์ เอ็นเนอร์ยี อินดัสทรี จำกัด
- 2) เมทานอล (Methanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Fisher Carlo Erba
- 3) ทินคลอไรด์ (Tin (IV) chloride,  $\text{SnCl}_4$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท ACROS
- 4) อะซิโตน (Acetone,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Lab Scan
- 5) แอนไฮดรรัสโซเดียมซัลเฟต (Anhydrous Sodium sulfate,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Fisher Scientific
- 6) กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Lab Scan
- 7) แอมโมเนีย ไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
- 8) ซิลเวอร์ไนเตรท (Silver nitrate,  $\text{AgNO}_3$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Fisher Scientific
- 9) โพแทสเซียมไอโอไดด์ (Potassium iodide, KI) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
- 10) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Lab Scan
- 11) เอทานอล (Ethanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Lab Scan
- 12) ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
- 13) ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
- 14) ไอโอดีน (Iodine,  $\text{I}_2$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
- 15) กรดแอสติก (Acetic acid,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Lab Scan
- 16) คลอโรฟอร์ม (Chloroform,  $\text{CHCl}_3$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Lab Scan
- 17) โซเดียมไทโอซัลเฟต (Sodium thiosulfate,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) เกรดวิเคราะห์จากบริษัท Lab Scan
- 18) แป้ง (Starch) ตราโบว์แดง เกรดการค้า
- 19) น้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI)

#### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 1) เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectrophotometer, XRD) ยี่ห้อ Siemens รุ่น D8 Advance
- 2) เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (X-ray Fluorescence, XRF)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ยี่ห้อ Philips รุ่น PW2004
- 3) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)  
ยี่ห้อ LEO 1450 VP
  - 4) เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น FT-IR SPECTRUM GX
  - 5) เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrophotometer, FT-NMR) ยี่ห้อ BRUKER รุ่น Advance DPX 300
  - 6) เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Parr Reactor) รุ่น 4848
  - 7) Hotplate/stirrer ยี่ห้อ Fisher Scientific
  - 8) เครื่องชั่งไฟฟ้า 2 และ 4 ตำแหน่ง
  - 9) ขวดรูปกรวย ขนาด 25 มิลลิลิตร
  - 10) บีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร
  - 11) บีกเกอร์ ขนาด 500 มิลลิลิตร
  - 12) กรวยแยก ขนาด 250 มิลลิลิตร
  - 13) ปิเปต ขนาด 10 มิลลิลิตร
  - 14) กระบอกตวง ขนาด 10 และ 50 มิลลิลิตร
  - 15) ขวดแก้ว ขนาด 250 มิลลิลิตร
  - 16) แ่งแก้วคน
  - 17) ซ้อนตักสาร
  - 18) ขาดั่งและที่จับ
  - 19) เตาอบ ยี่ห้อ Memmert
  - 20) เตาเผา ยี่ห้อ Chavachote
  - 21) กรวยแก้ว
  - 22) กระจกนาฬิกา
  - 23) กระจกชยูนีเวอร์แซลอินดิเคเตอร์
  - 24) ชุดกรองบุชเนอร์
  - 25) กระจกฟอยด์
  - 26) หลอดหยด
  - 27) กระจกกรอง เบอร์ 41

### 3.3 วิธีการทดลอง

การทดลองแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน ได้แก่

- 1) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตบนทินออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 2) การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3) การสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์
- 4) การทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์

### 3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมคือ ซัลเฟตทินออกไซด์ ซึ่งวิธีการเตรียมเป็นดังนี้

- 1) ใช้หลอดฉีดยาดูด  $\text{SnCl}_4$  30 มิลลิลิตร แล้วเติมลงไปใต้น้ำ DI โดยฉีดไว้ใต้น้ำ DI เนื่องจากว่าหาก  $\text{SnCl}_4$  ได้สัมผัสกับอากาศแล้วจะเกิดการระเหยอย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นจึงค่อยๆ เทลงไปใต้น้ำ  $\text{NH}_4\text{OH}$  ที่มากเกินไปพร้อมปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จะเกิดตะกอนของ  $\text{Sn(OH)}_4$
- 2) นำของผสมที่ได้ไปกรองแบบลดความดัน และล้างตะกอนด้วยน้ำ DI จนไม่มีคลอไรด์เหลืออยู่ ซึ่งทดสอบคลอไรด์ด้วย  $\text{AgNO}_3$  โดยตะกอนที่ได้จากการล้าง คือ  $\text{Sn(OH)}_4$
- 3) นำตะกอน  $\text{Sn(OH)}_4$  ไปอบที่อุณหภูมิ  $150^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 4) นำตะกอน  $\text{Sn(OH)}_4$  ที่อบแล้วไปแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตะกอนที่ได้จะเป็น  $\text{SnO}_2$  นำไปเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ และแบ่งส่วนหนึ่งนำไปส่งตรวจวิเคราะห์
- 5) ชั่ง  $\text{SnO}_2$  4 กรัม ใส่ลงใน  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  40 มิลลิลิตร จากนั้นทำการปั่นกวนด้วยความเร็ว 600 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งจะได้ตะกอนของ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$
- 6) ทำการกรองตะกอน และล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น ก่อนนำไปอบที่อุณหภูมิ  $150^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 7) นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$
- 8) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์ ไปเก็บในเดซิเคเตอร์ ก่อนนำไปส่งตรวจวิเคราะห์
- 9) ทำการทดลองซ้ำในข้อ 5 – 8 โดยใช้ความเข้มข้นของ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เป็น 1, 2 และ 3M โดยอุณหภูมิในการแคลไซน์ ของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ที่ทำการเตรียมและอุณหภูมิที่ทำการเผา

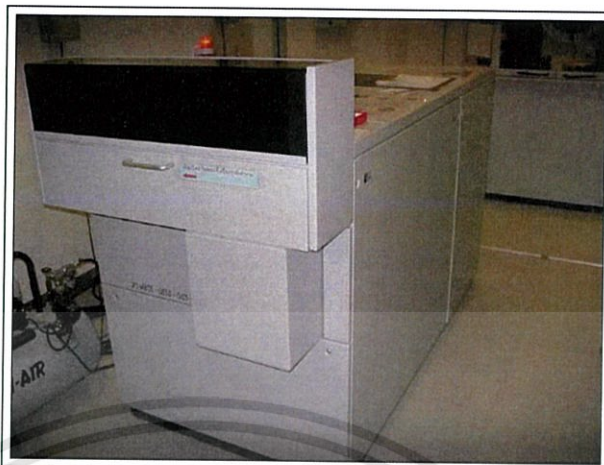
ชนิดของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	อุณหภูมิที่เผา ( $^{\circ}\text{C}$ )
0.5M $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	400
1M $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	400
2M $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	300
2M $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	400
2M $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	500
3M $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	400

### 3.3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

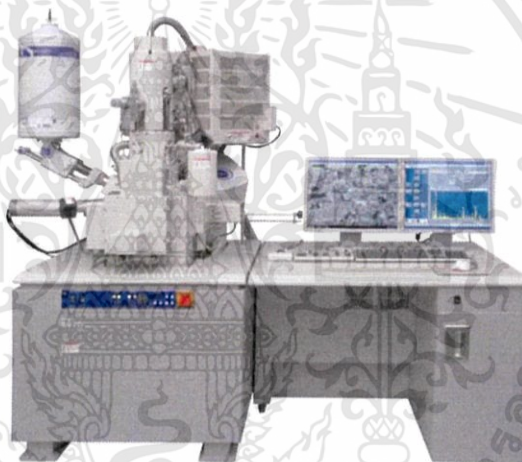
ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตบนตัวรองรับทินออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ จะถูกนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบและลักษณะความเป็นผลึก ด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD), วิเคราะห์หาปริมาณธาตุตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ (X-Ray Fluorescence, XRF), วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR)



รูปที่ 3.1 เครื่องการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ใช้ประโยชน์ด้านการค้า เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และเป็นเอกสารที่เผยแพร่โดยไม่หวังผลตอบแทน ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (XRF)



รูปที่ 3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



รูปที่ 3.4 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.3 การสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์

ในการทดลองนี้ จะทำการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ โดยศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินคอกไซด์ที่มีผลร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ ได้แก่ความเข้มข้นของ กรดซัลฟูริกในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา, อุณหภูมิแคลไซน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม, อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยขั้นตอนในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ จะใช้เครื่อง Parr Reactor ในการทำปฏิกิริยา

เครื่อง Parr Reactor หรือ เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ รุ่น 4848 ถึงปฏิกรณ์มีขนาด 1 ลิตร มีคุณสมบัติ คือ สามารถใช้ที่ความดันสูง ซึ่งรับความดันได้สูงสุดที่ 3000 psi ใช้ที่อุณหภูมิสูงได้ โดยจะมีตัว controller เป็นตัวควบคุม ซึ่งสามารถควบคุมความเร็วรอบในการปั่นของใบพัด ควบคุมอุณหภูมิ และวัดค่าความดันได้ และยังมีระบบ Datalog ที่จะทำให้สามารถควบคุมผ่านคอมพิวเตอร์ในระยะไกลได้ รวมถึงระบบ safety ในการหล่อเย็นและปิด heater เมื่ออุณหภูมิสูง โดยชุด Parr Reactor แสดงในภาพที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แสดงเครื่อง Parr Reactor

- 1) นำน้ำมันปาล์มประมาณ 100 กรัม เมทานอล 33.8 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่  $400^{\circ}\text{C}$  2 กรัม ใส่ลงในถังปฏิกรณ์ แล้วทำการประกอบถังและขันน็อตให้แน่น
- 2) เปิด Controller แล้วจึงเปิดระบบหล่อเย็น โดยตั้งค่าอุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  เพื่อช่วยให้อุณหภูมิใน Reactor ไม่สูงเกินที่ตั้งค่าไว้
- 3) ทำการเปิดวาล์ว Gas Inlet Valve เพื่อให้บรรจุแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์ โดยดูความเรียบร้อยได้ทั้งจาก Pressure Gate และ Monitor ของ Controller ที่ Pressure

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 4) เมื่อตรวจสอบแล้วว่าไม่มีแก๊สรั่วไหล แล้วจึงตั้งค่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไว้ที่  $150^{\circ}\text{C}$  เซลเซียส และเปิด Heater
- 5) เปิด Motor แล้วทำการตั้งค่าความเร็วรอบไว้ที่ 600 รอบต่อนาที
- 6) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินเสร็จตามเวลาที่กำหนดไว้ คือ 2 ชั่วโมง จึงทำการตั้งค่าอุณหภูมิใหม่ให้อยู่  $30^{\circ}\text{C}$  เพื่อให้เครื่องทำการ Cool down ลง
- 7) รอจนอุณหภูมิลดลงตามที่ตั้งค่าไว้ ทำการหมุนความเร็วรอบให้ลดลงจนกลายเป็นศูนย์ เปิดวาล์วเพื่อระบายแก๊สจนความดันเท่ากับศูนย์ แล้วจึงปิด Motor, Heater และสวิตช์ เพื่อปิดเครื่องปฏิกรณ์
- 8) ทำการขันน็อตแล้วปลดล๊อคถังปฏิกรณ์ หลังจากนั้นนำสารเทใส่ลงในกรวยแยก ปลดปล่อยทิ้งไว้หนึ่งคืน เพื่อให้เกิดการแยกชั้นระหว่างชั้นเมทิลเอสเทอร์ กับกลีเซอรอล โดยชั้นเมทิลเอสเทอร์จะมีสีออกเหลืองใส หรือน้ำตาลอ่อนใส ส่วนชั้นกลีเซอรอลจะมีสีออกน้ำตาลเข้ม ดังรูปที่ 3.6 และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วไปล้างด้วยอะซิโตน แล้วจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ  $105^{\circ}\text{C}$  เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง



รูปที่ 3.6 แสดงการแยกชั้นของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลในกรวยแยก

- 9) ไชแยกชั้นกลีเซอรอลออกไป แล้วล้างชั้นเมทิลเอสเทอร์ด้วยน้ำกลั่นจนได้ชั้นเมทิลเอสเทอร์ที่มีลักษณะขุ่นเล็กน้อยและมีสภาพเป็นกลาง โดยทดสอบด้วยกระดาษยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์
- 10) ดูดน้ำที่ปะปนกับเมทิลเอสเทอร์โดยใช้แอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟตจะได้เมทิลเอสเทอร์ที่ใส ตามรูปที่ 3.7 จากนั้นทำการกรองแอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟตออกไป
- 11) นำเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ไปคำนวณหาร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ และนำไปหาค่าความเป็นกรด เลขไอโอดีน และพิสจูมเอกลักษณะทางเคมีต่อไป
- 12) ทำซ้ำขั้นตอนตั้งแต่ ข้อที่ 1) – 10) ตามสภาวะต่างๆตามตารางที่ 3.1 – 3.7



รูปที่ 3.7 แสดงเมทิลเอสเทอร์ที่ผ่านการคูดน้ำด้วยแอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟต

ในการทดลองตามตารางที่ 3.1 จะเป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากความเข้มข้นของซัลเฟตเตตินออกไซด์ ไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน เพื่อคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด มาทำการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรอื่นๆ ต่อไป ดังแสดงในตารางที่ 3.2 – 3.7

ตารางที่ 3.2 ตัวแปรในการศึกษาผลของความเข้มข้นกรดซัลฟูริกที่ใช้เตรียมซัลเฟตเตตินออกไซด์ ที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริก (M)	โมลของ Methanol : Palm Oil	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (%wt)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)
0.5M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub>	0.5	9 : 1	2	150	2
1M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub>	1	9 : 1	2	150	2
2M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub>	2	9 : 1	2	150	2
3M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub>	3	9 : 1	2	150	2
SnO <sub>2</sub>	-	9 : 1	2	150	2
ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา	-	9 : 1	-	150	2

หมายเหตุ : SnO<sub>2</sub> และ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C

ตารางที่ 3.3 ตัวแปรในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่แคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ซิลเฟเดตทินออกไซด์

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่เผา (แคลไซน์) (°C)	โมลของ Methanol : Palm Oil	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (%wt)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)
2M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub>	300	9 : 1	2	150	2
	400	9 : 1	2	150	2
	500	9 : 1	2	150	2

ตารางที่ 3.4 ตัวแปรในการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ซิลเฟเดตทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่เผา (แคลไซน์) (°C)	โมลของ Methanol : Palm Oil	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (%wt)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)
2M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub>	400	6 : 1	2	150	2
	400	9 : 1	2	150	2
	400	12 : 1	2	150	2
	400	15 : 1	2	150	2

ตารางที่ 3.5 ตัวแปรในการศึกษาซิลเฟเดตผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยา ที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ซิลเฟเดตทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่เผา (แคลไซน์) (°C)	โมลของ Methanol : Palm Oil	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (%wt)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)
2M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub>	400	9 : 1	1	150	2
	400	9 : 1	2	150	2
	400	9 : 1	3	150	2
	400	9 : 1	4	150	2

ตารางที่ 3.6 ตัวแปรในการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ซัลเฟตทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยากรด	อุณหภูมิที่เผา (แคลไซน์) (°C)	โมลของ Methanol : Palm Oil	ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยากรด (%wt)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (°C)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)
2M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub>	400	9 : 1	2	120	2
	400	9 : 1	2	150	2
	400	9 : 1	2	180	2
	400	9 : 1	2	200	2
	400	9 : 1	2	220	2

ตารางที่ 3.7 ตัวแปรในการศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ซัลเฟตทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่เผา (แคลไซน์) (°C)	โมลของ Methanol : Palm Oil	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (%wt)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)
2M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub>	400	9 : 1	2	150	2
	400	9 : 1	2	150	3
	400	9 : 1	2	150	4
	400	9 : 1	2	150	6

### 3.3.4 การทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงและโครงสร้างทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์

- 1) ค่าความเป็นกรด (Acid value)
- 2) เลขไอโอดีน (Iodine value)
- 3) ศึกษาถึงลักษณะโครงสร้างทางเคมีของไบโอดีเซลโดยเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม

อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR) และเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrophotometer, FT-NMR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.4.1 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (Acid value)

#### วิธีทำ

- 1) ใส่เอทานอลกับไดเอทิลอีเทอร์ อย่างละ 10 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปกรวยเขย่าให้เข้ากัน เติมฟีนอล์ฟทาลีน 3-4 หยด แล้วทำให้ตัวละลายเป็นกลางด้วยการเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จนเห็นเป็นสีชมพูอ่อนๆ (ไม่ต้องจดปริมาตร)
- 2) นำขวดดังกล่าวไปวางบนเครื่องชั่ง ปรับน้ำหนักให้เป็นศูนย์ แล้วเติมน้ำมันประมาณ 5 กรัม ลงไปเขย่าและไทเทรตด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จนถึงจุดยุติ ซึ่งได้สารละลายสีชมพูคงตัว (5-10 นาที)
- 3) จดปริมาตรโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไทเทรต แล้วนำไปคำนวณหาค่าความเป็นกรด

#### วิธีการคำนวณ

ให้  $g$  เป็นจำนวนกรัมของน้ำมันที่ใช้

ให้  $V$  เป็นจำนวนมิลลิลิตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต

จำนวนโมลของ KOH ที่ใช้  $= 0.01V / 1000$

จำนวนมิลลิกรัมของ KOH  $= (0.01V / 1000) \times MW_{\text{KOH}} \times 1000$

$= (0.01V) \times 56$

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

### 3.3.4.2 การวิเคราะห์หาเลขไอโอดีน (Iodine value)

#### การเตรียมสารละลายฮานส์ไอโอดีน

ละลายไอโอดีน 13.2 กรัม ในกรดอะซิติกกลั่น 1 ลิตรนำไปอุ่นให้ร้อนเพื่อช่วยให้ไอโอดีนละลายดีขึ้น เก็บสารละลายที่ได้ไว้ในขวดสีชาที่มีฝาปิดแน่น

#### วิธีทำ

- 1) นำขวดรูปกรวย (ล้างภายในขวดด้วยคลอโรฟอร์ม) วางบนเครื่องชั่งปรับน้ำหนักให้เป็นศูนย์เติมน้ำมันประมาณ 0.3-1 กรัม
- 2) เติมคลอโรฟอร์ม 10 มิลลิลิตร แล้วเปิดสารละลายฮานส์ไอโอดีน 20 มิลลิลิตร ลงไปในขวดแล้วปิดจุกเขย่าให้เข้ากันและตั้งทิ้งไว้ในที่มืด 45 นาที (ให้ทำขวดเปรียบเทียบแปลงค์ไปพร้อมกัน โดยทำเช่นเดียวกันแต่ไม่ใส่น้ำมัน)
- 3) เติม 10% โพแทสเซียมไอโอไดด์ลงไป 10 มิลลิลิตร แล้วเขย่าเพื่อให้ทำปฏิกิริยากับฮานส์ไอโอดีนที่เหลืออยู่ในชั้นคลอโรฟอร์ม ซึ่งจะได้ไอโอดีนออกมาอยู่ในชั้นของโพแทสเซียมไอโอไดด์ (เห็นสารละลายเป็นสีน้ำตาลเข้ม)
- 4) ใช้น้ำกลั่น 25 มิลลิลิตร ชะล้างไอโอดีนที่ติดอยู่ที่ผนังขวดและฝาให้หมดแล้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้ปิดฝารับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 5) นำไปไทเทรตกับโซเดียมไทโอซัลเฟตจนสีของไอโอดีนจางลง (เห็นเป็นสีน้ำตาลจางๆ อมเหลือง) แสดงว่าเหลือไอโอดีนอีกเพียงเล็กน้อย จึงเติม น้ำแบ่งลงไปประมาณ 0.5-1 มิลลิลิตร สารละลายจะเป็นสีน้ำเงินแล้วไทเทรตต่อจนสีน้ำเงินหายไป จดปริมาตรไว้

วิธีการคำนวณ



ให้ A = มิลลิลิตรของโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการไทเทรตขวดตัวอย่าง

B = มิลลิลิตรของโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการไทเทรตขวดเปรียบเทียบ

จากสมการ 1 โมลของไอโอดีน = 2 โมลของโซเดียมไทโอซัลเฟต

ดังนั้น จำนวนโมลของไอโอดีนที่ถูกดูดด้วยไขมัน =  $\frac{1}{2}(0.2(B - A)/1000)$

น้ำหนักโมเลกุลของไอโอดีน = 254

$$\begin{aligned} \text{จำนวนกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดด้วยไขมัน} &= \frac{1}{2}(0.2(B - A)/1000) \times 254 \\ &= 2.54(B-A)/100 \end{aligned}$$

เนื่องจาก เลขไอโอดีน = จำนวนกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดด้วยไขมัน 100 กรัม

$$g = \text{จำนวนกรัมของน้ำมันที่ใช้}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น เลขไอโอดีน} &= (2.54(B-A)/100) \times 100/g \\ &= 2.54(B-A)/g \end{aligned}$$

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้ซัลเฟตทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรด โดยการนำเสนอผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลองของงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ตอน คือ ตอนที่ 1 ศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ ได้แก่ โครงสร้างและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา และลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ตอนที่ 2 เป็นการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์และศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ได้แก่ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ อุณหภูมิที่เผา(แคลไซน์)ของตัวเร่งปฏิกิริยากรด ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และตอนที่ 3 เป็นการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีและทดสอบสมบัติของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้

#### 4.1 การศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.1.1 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

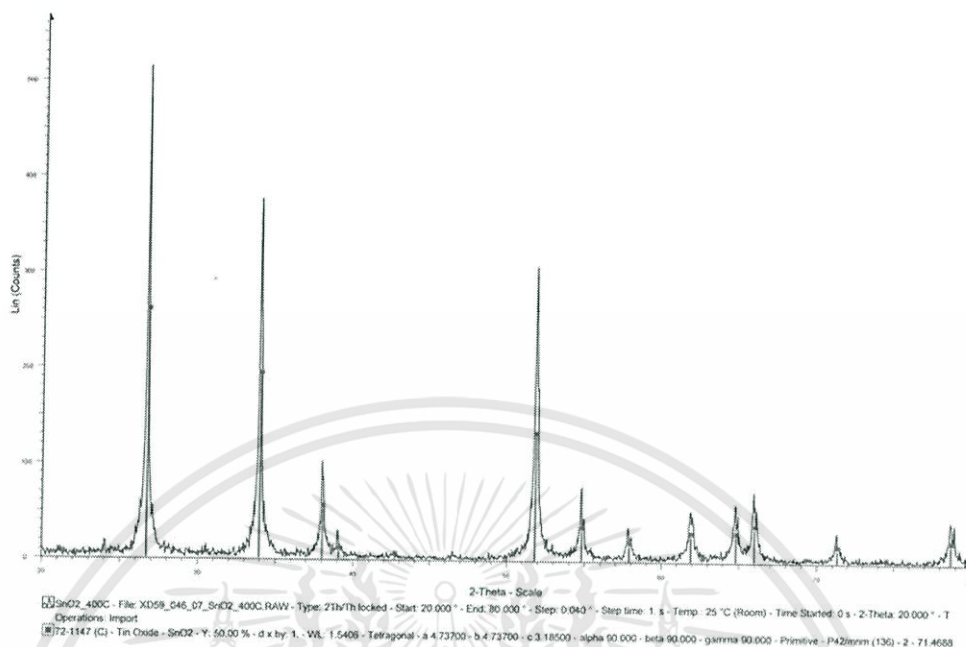
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ ทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) และซัลเฟตทินออกไซด์ ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ) โดยสภาวะต่างๆในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ ( $^{\circ}\text{C}$ )	ความเข้มข้นของกรด $\text{H}_2\text{SO}_4$ (M)	สัญลักษณ์แทน ตัวเร่งปฏิกิริยา
$\text{SnO}_2$	400	-	TO
2M $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	300	2	2STO (300)
2M $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	400	2	2STO (400)
2M $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	500	2	2STO (500)
0.5M $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	400	0.5	0.5STO
1M $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	400	1	1STO
3M $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	400	3	3STO

ในการศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาทินออกไซด์ และซัลเฟตทินออกไซด์ จะใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) แสดงดังรูปที่ 4.1 - 4.7

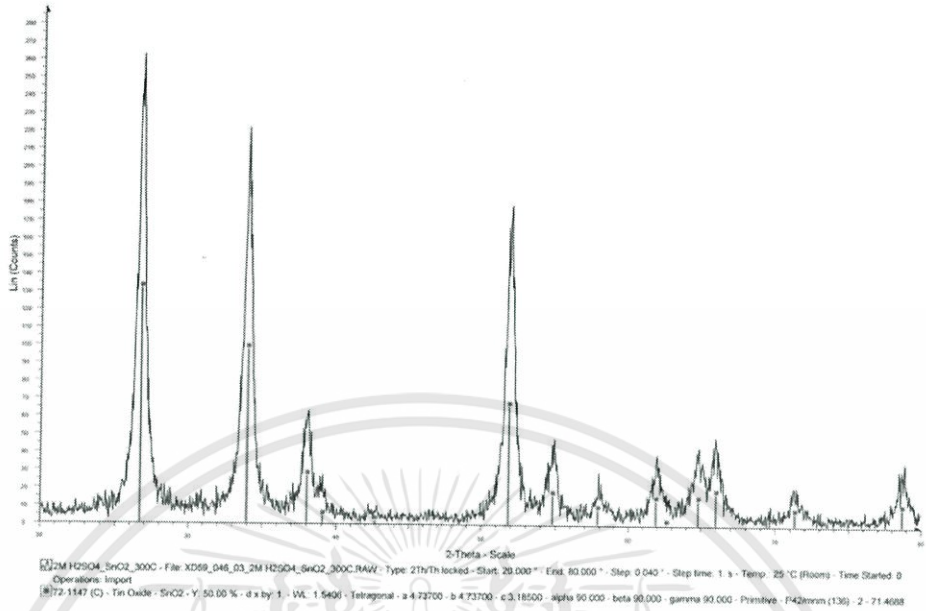
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานี้ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



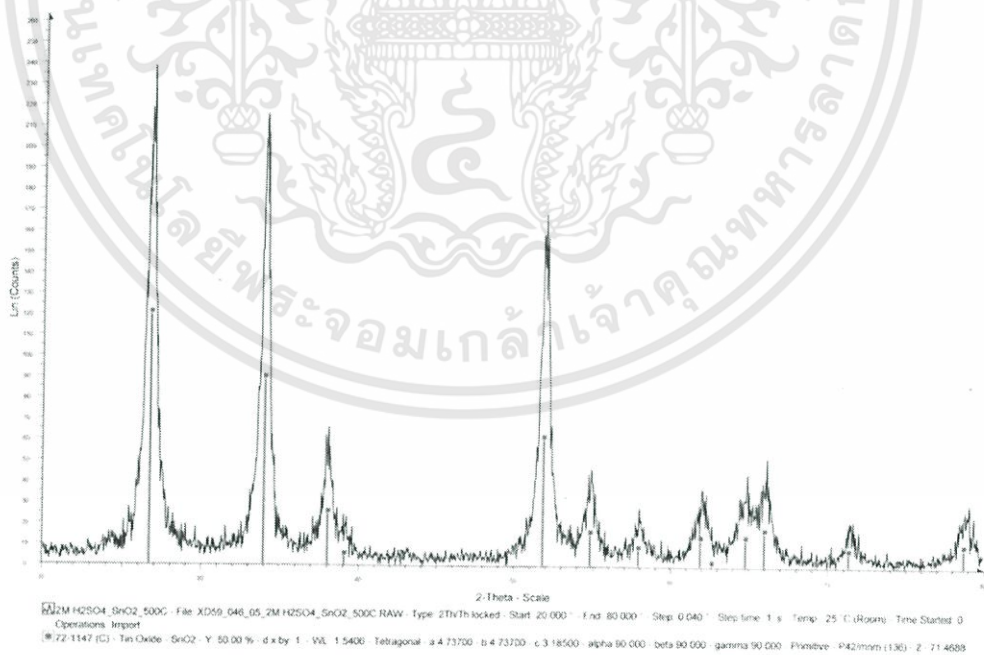
รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของทินออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>)

SnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์จากการตกตะกอนของ SnCl<sub>4</sub> เป็น Sn(OH)<sub>4</sub> จากนั้นนำมาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เช่นดังรูปที่ 4.1 โดยพบว่าที่มุม  $2\theta = 26.59^\circ, 33.88^\circ, 37.95^\circ, 51.78^\circ, 54.76^\circ, 57.85^\circ, 61.89^\circ, 64.76^\circ$  และ  $65.98^\circ$  นั้น เป็นพีคเอกลักษณ์ของ SnO<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ tetragonal [25]

เมื่อนำ SnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้ไปเติมหมู่ซัลเฟตในกรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้น 2M จากนั้นนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500°C เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อโครงสร้างของ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub> โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.2 – 4.4

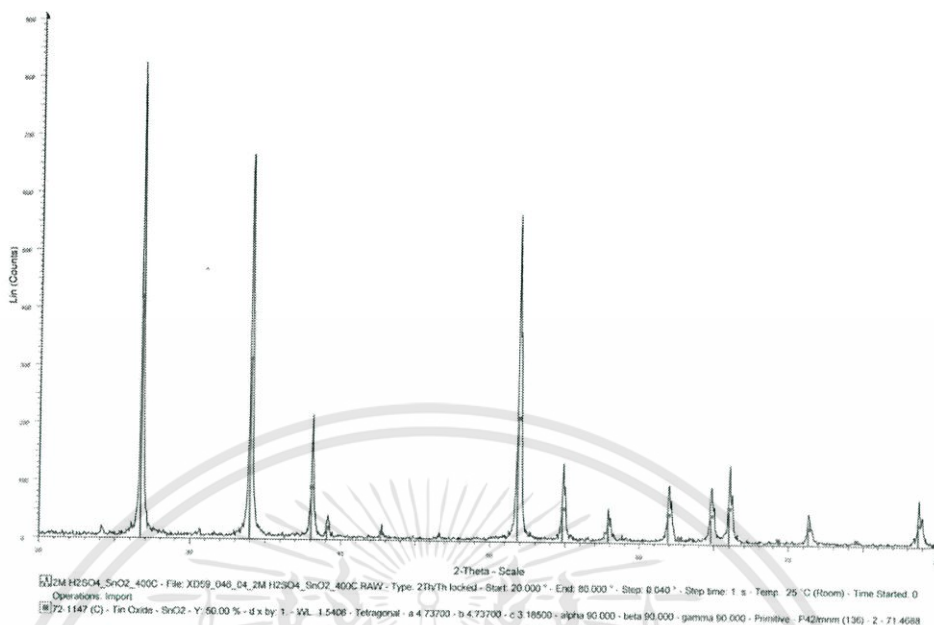


รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซิลเฟเดตทินออกไซด์เตรียมจากกรด  $H_2SO_4$  2M แคลไซน์ที่  $300^\circ C$  [2STO (300)]



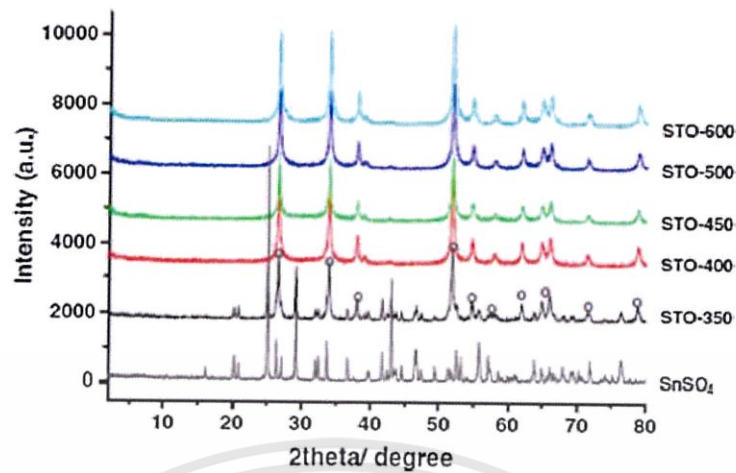
รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซิลเฟเดตทินออกไซด์เตรียมจากกรด  $H_2SO_4$  2M แคลไซน์ที่  $400^\circ C$  [2STO (400)]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซัลเฟตเดททินออกไซด์เตรียมจากกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M แคลไซน์ที่  $500^\circ\text{C}$  [2STO (500)]

ซัลเฟตเดททินออกไซด์ที่เตรียมจากกรดซัลฟูริก 2M จากนั้นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300, 400 และ  $500^\circ\text{C}$  มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 4.2 ถึง 4.4 ตามลำดับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ทั้งหมดมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่คล้ายคลึงกัน นั่นคือจะพบพีคที่มุม  $2\theta = 26.59^\circ, 33.88^\circ, 37.95^\circ, 51.78^\circ, 54.76^\circ, 57.85^\circ, 61.89^\circ, 64.76^\circ$  และ  $65.98^\circ$  ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของ  $\text{SnO}_2$  ดังรูปที่ 4.1 โดยการเติม  $\text{SO}_4^{2-}$  ลงบน  $\text{SnO}_2$  ไม่มีผลกระทบต่อลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Dabbawala และคณะ [26]

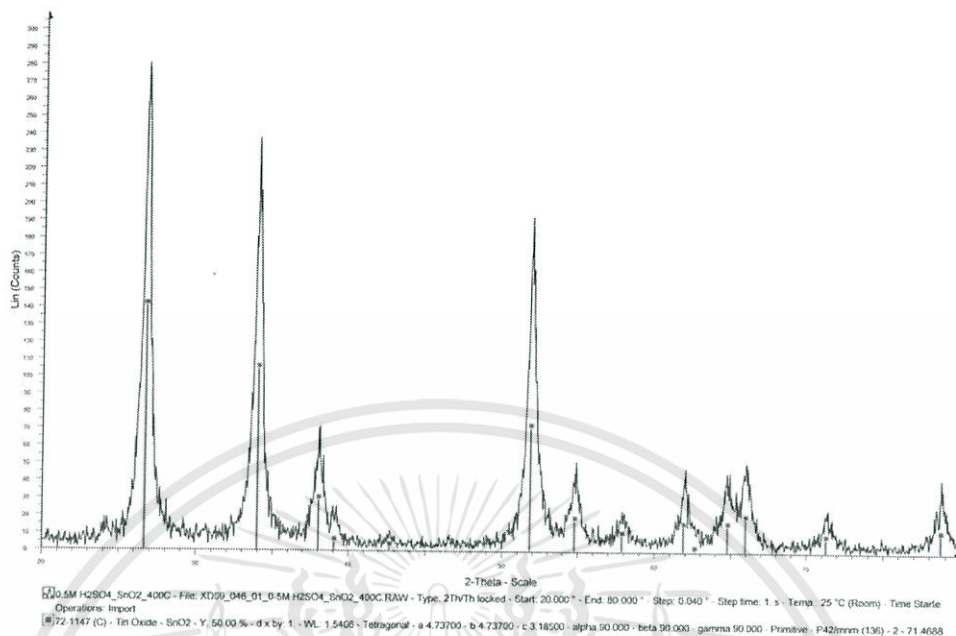


รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ที่แคลไซน์ด้วยอุณหภูมิต่างกัน [26]

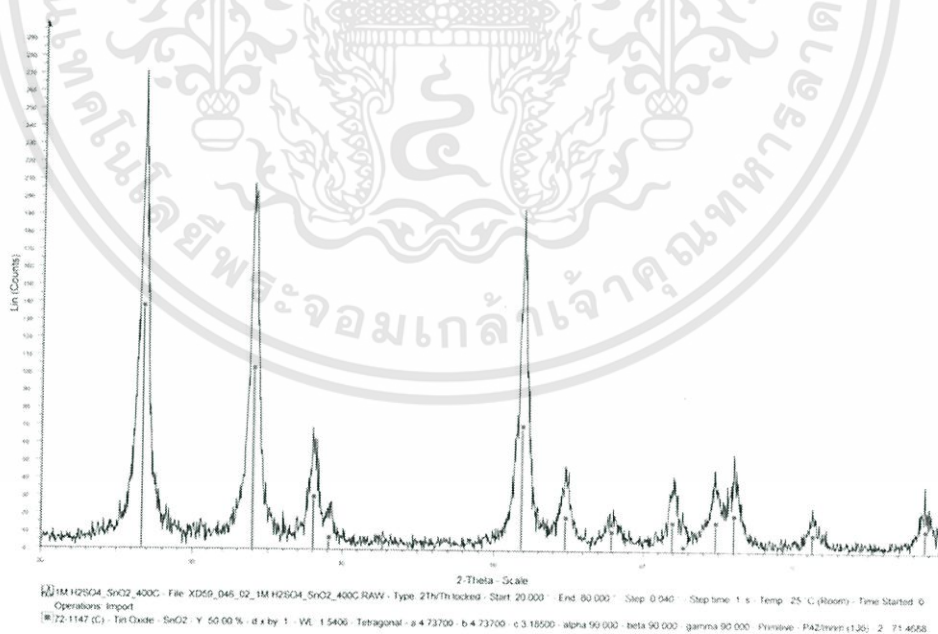
จากรูปที่ 4.5 ซึ่งเป็นงานวิจัยของ Dabbawala และคณะ ทำการแคลไซน์  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ที่อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$  พบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า  $350^\circ\text{C}$  จะให้พีคที่ไม่มีพีคเอกลักษณ์ของ  $\text{SnSO}_4$  ปะปนอยู่ ดังนั้นแสดงว่าที่อุณหภูมิมากกว่า  $350^\circ\text{C}$  จะเกิดผลึก  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  อย่างสมบูรณ์ ซึ่งสำหรับโครงการพิเศษนี้พบว่าตั้งแต่  $300^\circ\text{C}$  ขึ้นไป จะได้ผลึกของ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  โดยไม่พบผลึกของ  $\text{SnSO}_4$

นอกจากนั้น จากความกว้างของพีค (รูปที่ 4.2 – 4.4) แสดงให้เห็นว่า  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ซึ่งแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  มีผลึกขนาดเล็กกว่า  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ซึ่งแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  และ  $500^\circ\text{C}$  โดยขนาดผลึกของ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  เรียงจากมากไปน้อยดังนี้  $2\text{STO} (500) > 2\text{STO} (400) > 2\text{STO} (300)$

เมื่อนำ  $\text{SnO}_2$  ที่สังเคราะห์ได้ไปเติมหมู่ซัลเฟตด้วยกรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้น 0.5, 1 และ 2M จากนั้นนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกที่มีต่อโครงสร้างของ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.6 – 4.8

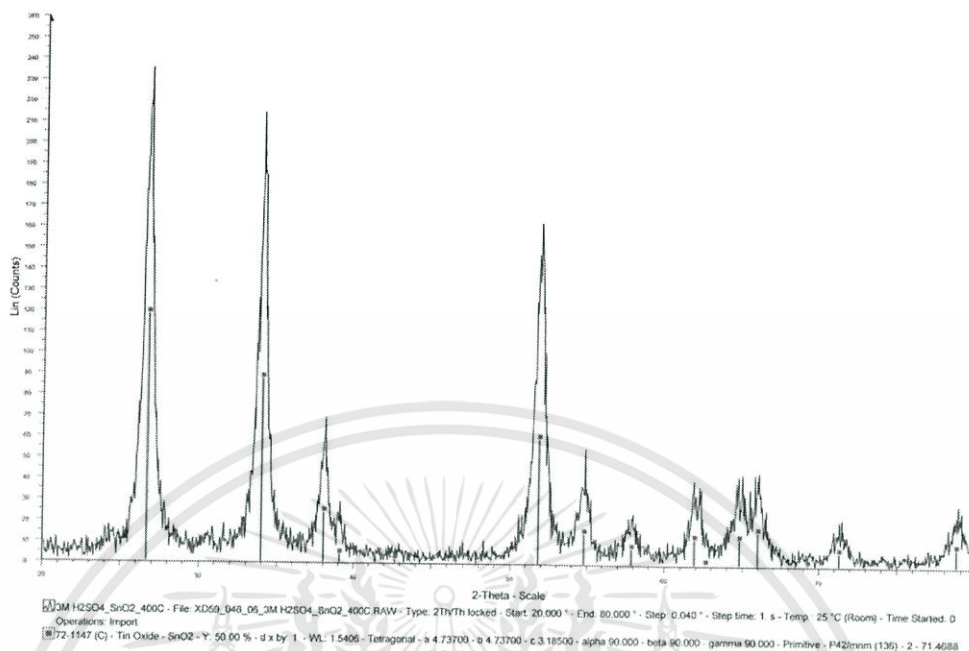


รูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซัลเฟตเตตินออกไซด์ที่เตรียมจากกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M และแคลไซน์ที่  $400\text{ }^\circ\text{C}$  [0.5STO]



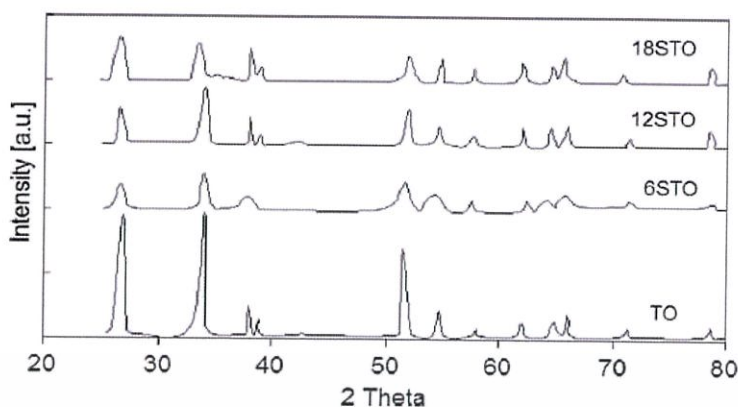
รูปที่ 4.7 แสดงรูปแบบการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซัลเฟตเตตินออกไซด์ที่เตรียมจากกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M และแคลไซน์ที่  $400\text{ }^\circ\text{C}$  [1STO]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 แสดงรูปแบบการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซิลเฟเดตทินออกไซด์ที่เตรียมจากกรด H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M และแคลไซน์ที่ 400 °C [3STO]

ซิลเฟเดตทินออกไซด์ที่เตรียมจากกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5, 1 และ 3M จากนั้นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 4.6 – 4.8 ตามลำดับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub> ที่เตรียมจากกรดซัลฟูริกทั้งสามความเข้มข้น มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่คล้ายคลึงกัน นั่นคือจะพบพีคที่มุม 2θ = 26.59°, 33.88°, 37.95°, 51.78°, 54.76°, 57.85°, 61.89°, 64.76° และ 65.98° แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เป็นรูปแบบผลึกของทินออกไซด์ โดยหมู่ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ที่เติมลงไปไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Khalaf และคณะ [25]



รูปที่ 4.9 แสดงรูปแบบการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สำหรับ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  (STO) ที่มีปริมาณซัลเฟตต่าง ๆ กัน เทียบกับ  $\text{SnO}_2$  (TO) ซึ่งวิจัยโดย Khalaf และคณะ [25]

รูปที่ 4.9 เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ที่มีปริมาณซัลเฟต 6%, 12% และ 18% ตามลำดับ (6STO, 12STO และ 18STO) ซึ่งแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  ซึ่งจะเห็นได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ทั้งหมดมีความคล้ายคลึงกับพีคเอกลักษณ์ของ  $\text{SnO}_2$  (TO) ที่มีผลึกเป็นแบบ tetragonal ดังนั้นสรุปได้ว่าการเติมหมู่ซัลเฟตลงในตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2$  ซึ่งสอดคล้องกับผลจากโครงการพิเศษนี้

เนื่องจากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ด้วยเทคนิค XRD พบว่าทุกตัวเร่งปฏิกิริยามีรูปแบบผลึกเป็น  $\text{SnO}_2$  เพื่อยืนยันการมีอยู่ของหมู่ซัลเฟต จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF และ FT-TR ต่อไป

#### 4.1.2 องค์ประกอบของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ โดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) พบว่าไม่สามารถระบุถึงความเป็นซัลเฟตได้ จึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ที่เตรียมจากกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้น 1M, 2M และ 3M มาวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (X-ray Fluorescence, XRF) ซึ่งปริมาณธาตุซัลเฟอร์ (S) และทิน (Sn) บนตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุซัลเฟอร์และธาตุอื่นๆบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรโฟโตมิทรี

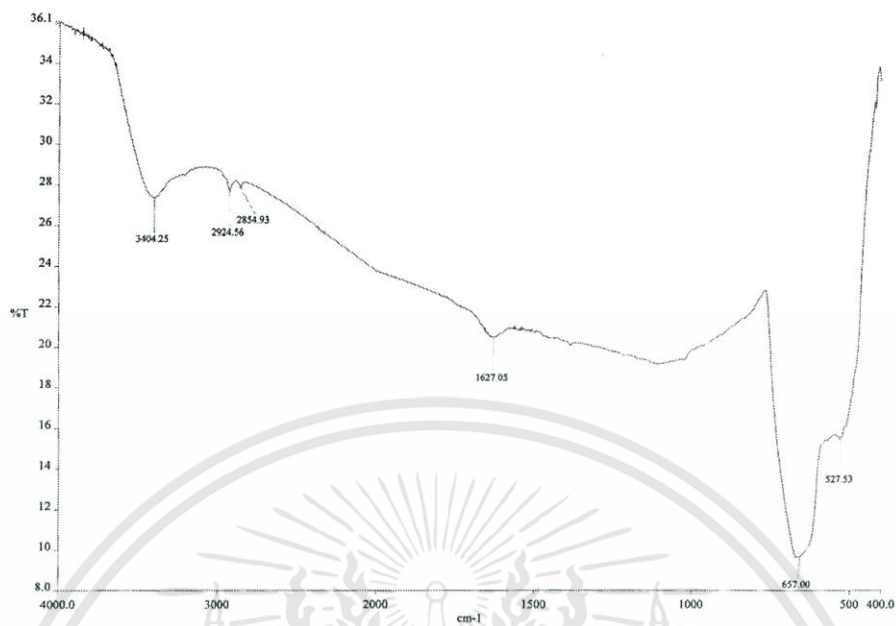
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา (mol%)	
	Sn	S
1STO	53.29	11.39
2STO	43.14	18.14
3STO	36.65	21.55

หมายเหตุ : ตัวเร่งปฏิกิริยา 1STO, 2STO และ 3STO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C

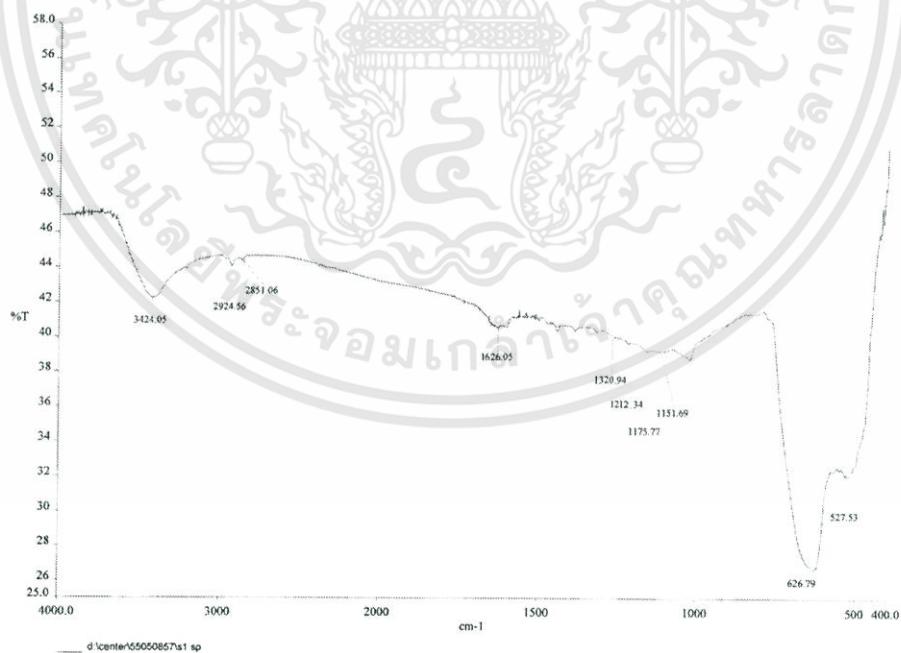
จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบไปด้วยธาตุ Sn และ S เป็นส่วนใหญ่ โดยธาตุ S มาจากหมู่ซัลเฟต ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ดังนั้นจึงพิสูจน์ได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  มีหมู่  $\text{SO}_4^{2-}$  อยู่จริง

#### 4.1.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของซัลเฟตทินออกไซด์โดยใช้เครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR)

ตัวเร่งปฏิกิริยาทินออกไซด์ และซัลเฟตทินออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ นำมาทำการตรวจวัดด้วยเครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เพื่อยืนยันถึงหมู่ฟังก์ชันซัลเฟต และดูพันธะระหว่างหมู่ซัลเฟตกับทินออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ FT-IR สเปกตรัม แสดงดังรูปที่ 4.10 – 4.13

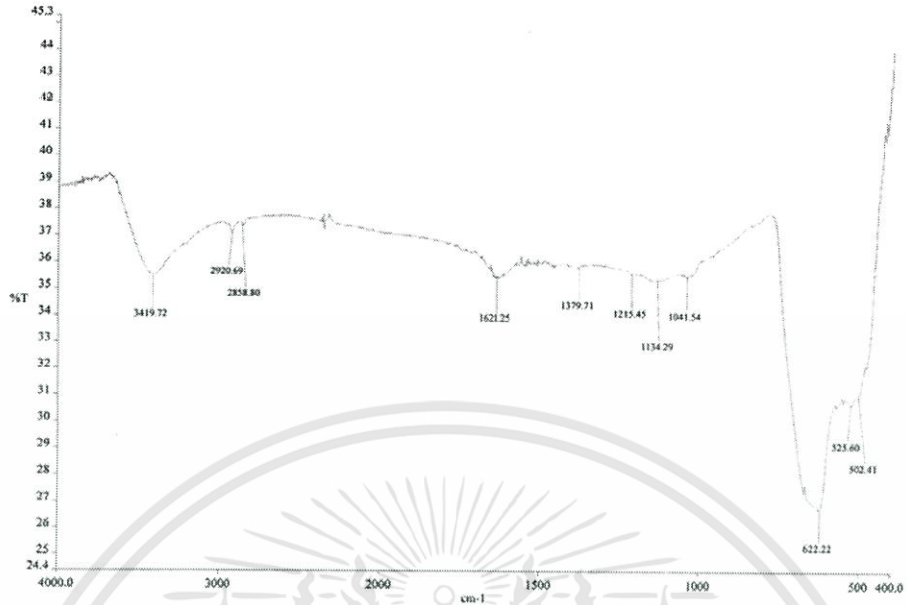


รูปที่ 4.10 FT-IR สเปกตรัมของหินออกไซด์จากเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตร-โฟโตมิเตอร์

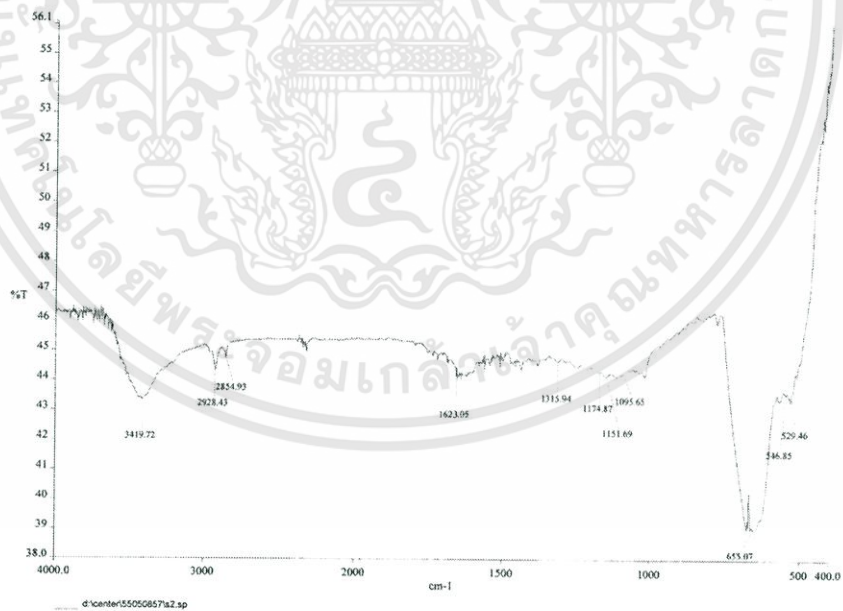


รูปที่ 4.11 FT-IR สเปกตรัมของซิลเฟตเตดหินออกไซด์ที่เตรียมจากกรด  $H_2SO_4$  ความเข้มข้น 1M แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ C$  (1STO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 FT-IR สเปกตรัมของซัลเฟตตินออกไซด์ที่เตรียมจากกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้น 2M แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  (2STO)



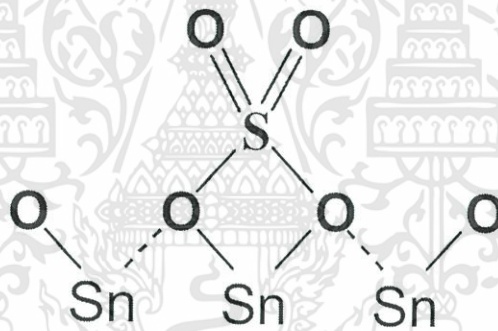
รูปที่ 4.13 FT-IR สเปกตรัมของซัลเฟตตินออกไซด์ที่เตรียมจากกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้น 2M แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  (3STO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.10 เป็น FT-IR สเปกตรัมของ  $\text{SnO}_2$  ซึ่งพบพีคสำคัญที่เลขคลื่น 527 และ  $657 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของพันธะ Sn-O stretching ของ  $\text{SnO}_2$  นอกจากนี้ยังพบพีคที่เลขคลื่น  $1620 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของ O-H bending และพีคที่เลขคลื่น  $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของ O-H stretching

เมื่อนำ  $\text{SnO}_2$  ไปสังเคราะห์เป็น  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  โดยใช้กรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้น 1, 2 และ 3M พบว่า FT-IR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะคล้ายคลึงกัน (รูปที่ 4.11 - 4.13) โดยยังคงพบพีคเอกลักษณ์ของ  $\text{SnO}_2$  เช่นเดียวกับในรูปที่ 4.10 แต่จะพบพีค 4 พีคที่เลขคลื่น 1320, 1212, 1175 และ  $1151 \text{ cm}^{-1}$  (สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 1STO) ซึ่งพีคทั้ง 4 ที่ปรากฏเป็นพีคเอกลักษณ์ของ S-O stretching และ S=O ของหมู่ซัลเฟต [27] ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา 2STO และ 3STO ก็จะมีพีคของ S-O และ S=O เช่นเดียวกัน

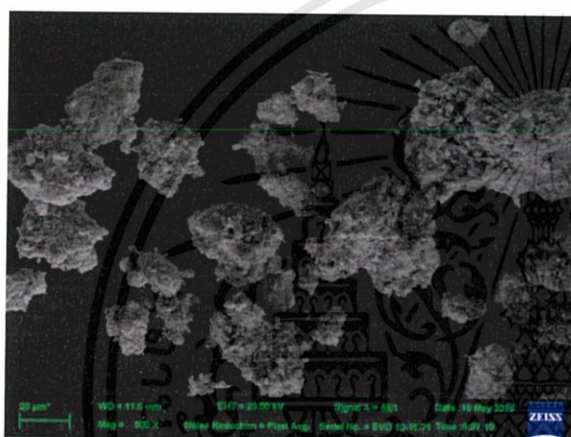
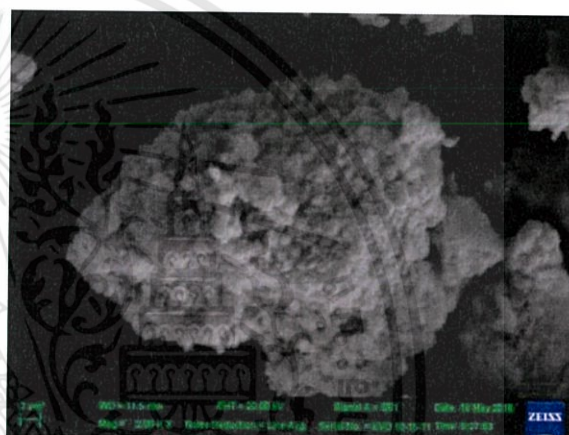
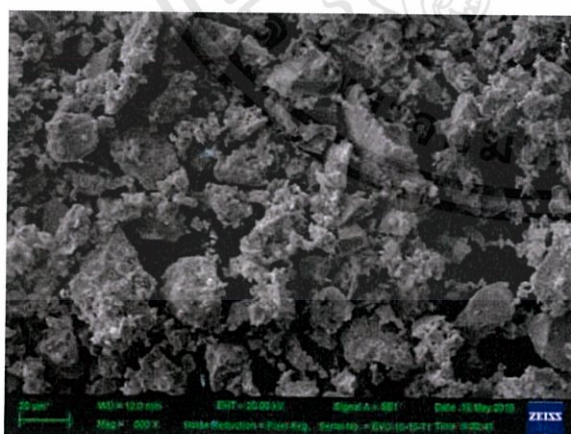
จาก FT-IR สเปกตรัมของ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ซึ่งพบพีคของพันธะ Sn-O, S-O และ S=O ลักษณะพันธะที่เกิดขึ้นของหมู่ซัลเฟตกับ  $\text{SnO}_2$  แสดงดังรูปที่ 4.14 ซึ่งเป็นแบบ bridged bidentate sulfates [25]



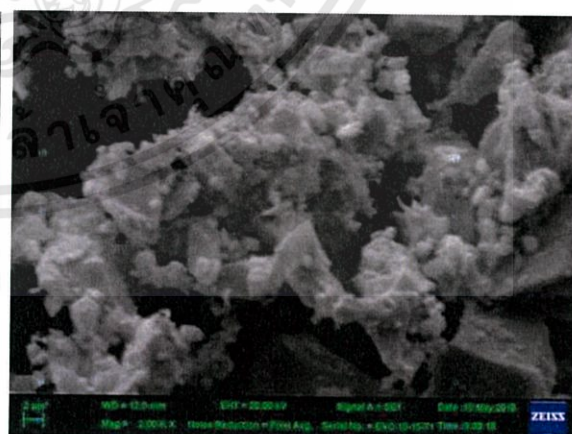
รูปที่ 4.14 ลักษณะพันธะที่เกิดขึ้นของหมู่ซัลเฟตกับ  $\text{SnO}_2$  แบบ bridged bidentate sulfates [25]

#### 4.1.4 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

นำทินออกไซด์และ ซัลเฟตทินออกไซด์ที่เตรียมจากกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 1, 2 และ 3M ที่ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C และซัลเฟตทินออกไซด์ที่เตรียมจาก กรดซัลฟูริกความเข้มข้น 2M ที่ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 °C, 400 °C และ 500 °C มาทำการศึกษาลักษณะพื้นผิว โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) โดยในรูปที่ 4.15 เป็นลักษณะพื้นผิวของ SnO<sub>2</sub> และ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub> ที่แคลไซน์ด้วยอุณหภูมิต่างๆ และรูปที่ 4.16 เป็นลักษณะพื้นผิวของ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub> ที่เตรียมจากกรดซัลฟูริกความเข้มข้นต่างๆ

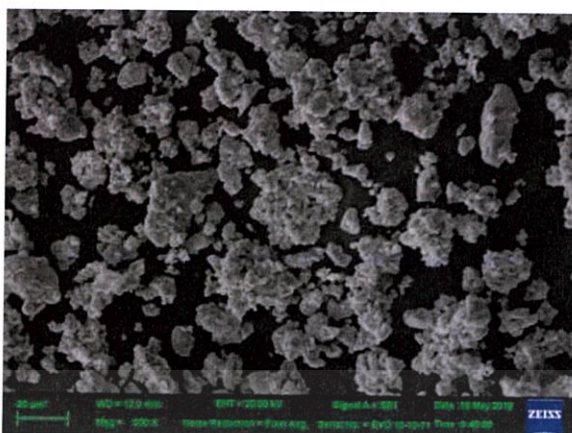
(ก) SnO<sub>2</sub>(ข) SnO<sub>2</sub>

(ค) 2STO (300)

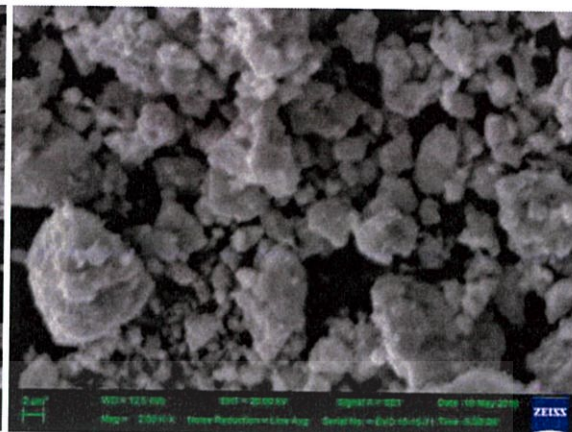


(ง) 2STO (300)

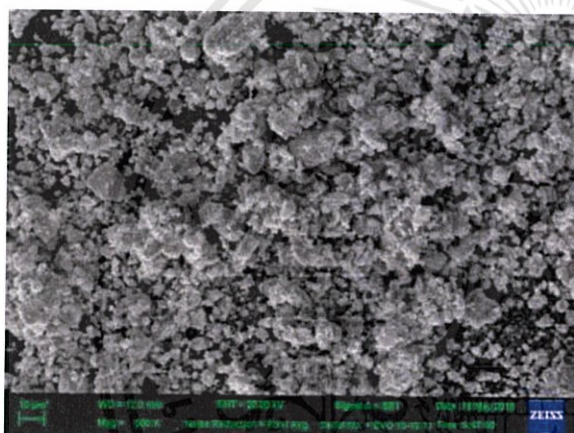
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



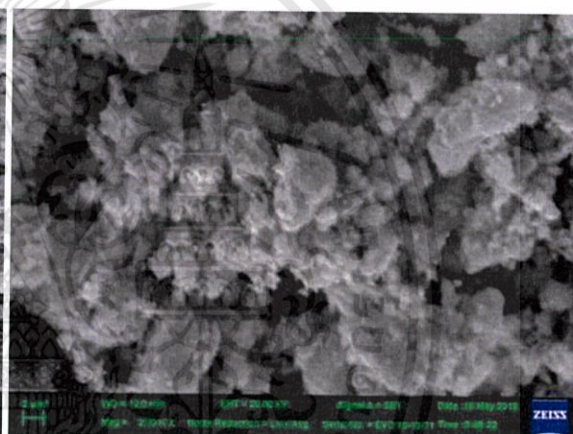
(จ) 2STO (400)



(ฉ) 2STO (400)



(ช) 2STO (500)



(ซ) 2STO (500)

รูปที่ 4.15 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ซึ่งแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

(ก), (ข)  $\text{SnO}_2$  ที่กำลังขยาย 500 และ 2000 เท่าตามลำดับ

(ค), (จ) 2STO (300) ที่กำลังขยาย 500 และ 2000 เท่าตามลำดับ

(ฉ), (ฉ) 2STO (400) ที่กำลังขยาย 500 และ 2000 เท่าตามลำดับ

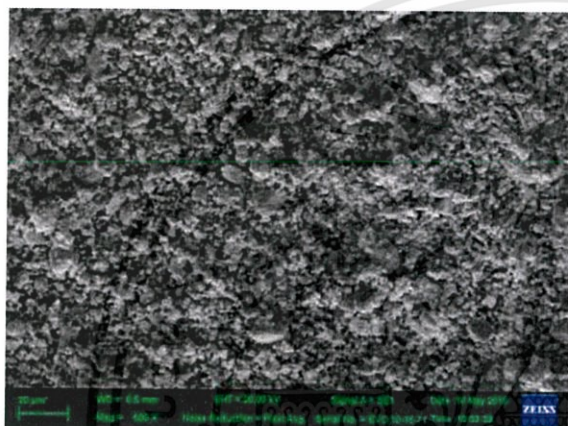
(ช), (ซ) 2STO (500) ที่กำลังขยาย 500 และ 2000 เท่าตามลำดับ



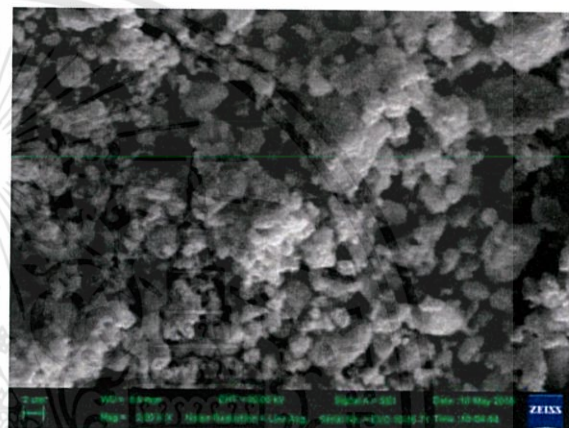
(ก) 1STO



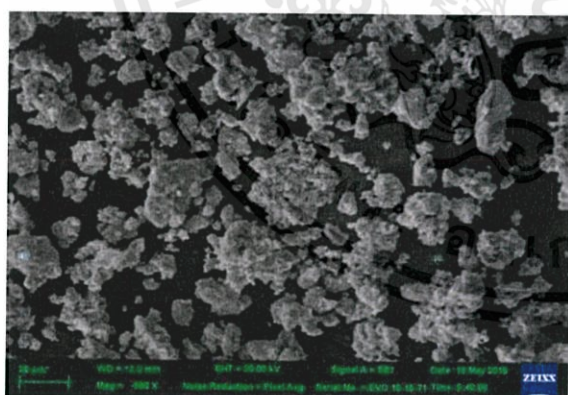
(ข) 1STO



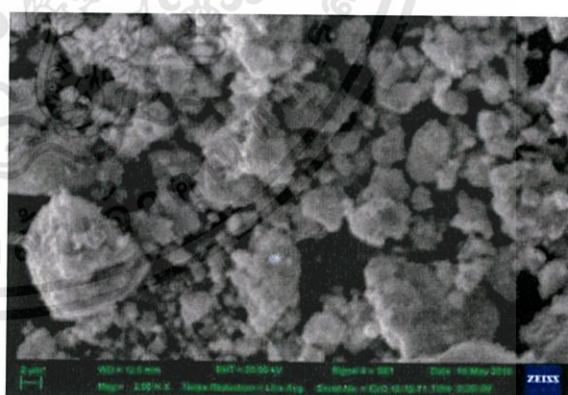
(ค) 2STO



(ง) 2STO



(จ) 3STO



(ฉ) 3STO

รูปที่ 4.16 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ซึ่งเตรียมจากกรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้นต่างๆ

(ก), (ข) 1STO ที่กำลังขยาย 500 และ 2000 เท่าตามลำดับ

(ค), (ง) 2STO ที่กำลังขยาย 500 และ 2000 เท่าตามลำดับ

(จ), (ฉ) 3STO ที่กำลังขยาย 500 และ 2000 เท่าตามลำดับ

จากรูปที่ 4.15 เป็นลักษณะพื้นผิวของ  $\text{SnO}_2$  (รูป ก และ ข) ซึ่งมีลักษณะขรุขระ เมื่อทำการเติมเอกสาคาร์บอนที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500°C โดยใช้อุณหภูมิที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500°C คำนวณว่าปริมาณคาร์บอนที่เติมเข้าไปจะแตกต่างกันออกไป และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2STO (300), 2STO (400) และ 2STO (500) ตามลำดับ โดยจะเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความขรุขระมากขึ้น และขนาดผลึกจะใหญ่กว่าเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า (รูป ค - ข) โดยขนาดผลึกของ 2STO (500) > 2STO (400) > 2STO (300)

จากรูปที่ 4.16 เป็นลักษณะพื้นผิวของ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ที่เตรียมจากกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1M, 2M และ 3M โดยแคลไซน์ที่  $400^\circ\text{C}$  จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1STO, 2STO และ 3STO ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าความขรุขระของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกที่ใช้ในการเตรียม โดยเรียงลำดับความขรุขระของตัวเร่งปฏิกิริยาจากมากไปน้อยดังนี้ 3STO > 2STO > 1STO และขนาดของผลึกของ 3STO < 2STO < 1STO

## 4.2 การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

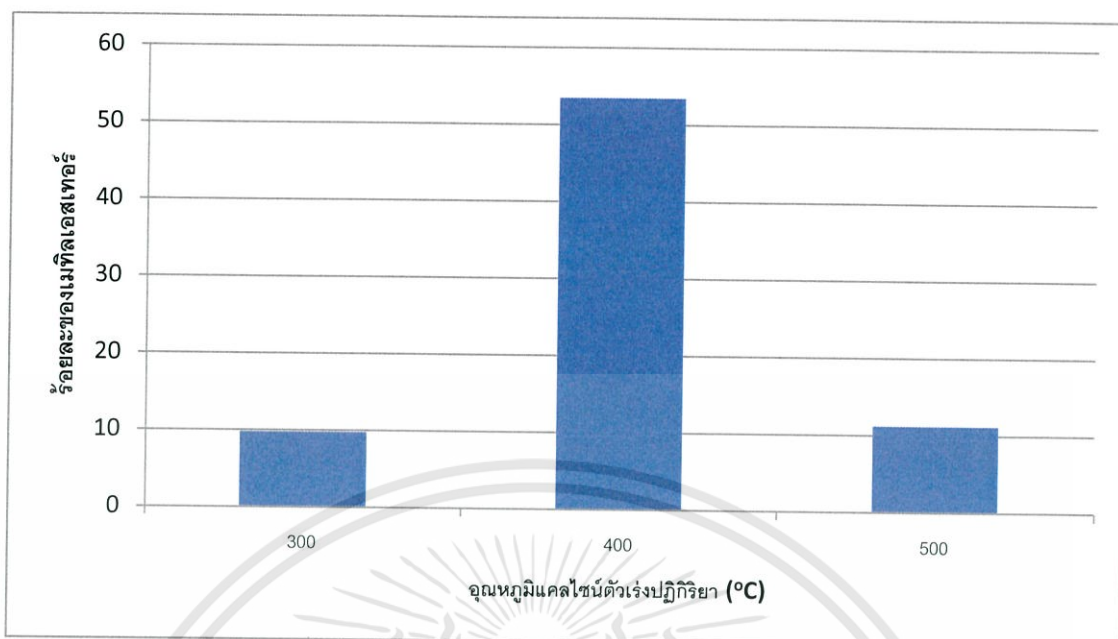
### 4.2.1 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์ที่มีต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์ ที่มีต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์จะกำหนดอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน 9 : 1 โดยโมล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $150^\circ\text{C}$  ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์ที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ ( $^\circ\text{C}$ )	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%wt)	ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
2STO	300	9:1	2	2	9.8
2STO	400	9:1	2	2	53.5
2STO	500	9:1	2	2	11.2

จากตารางที่ 4.3 นำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิแคลไซน์กับร้อยละของ เมทิลเอสเทอร์ (%yield) แสดงดังรูปที่ 4.17

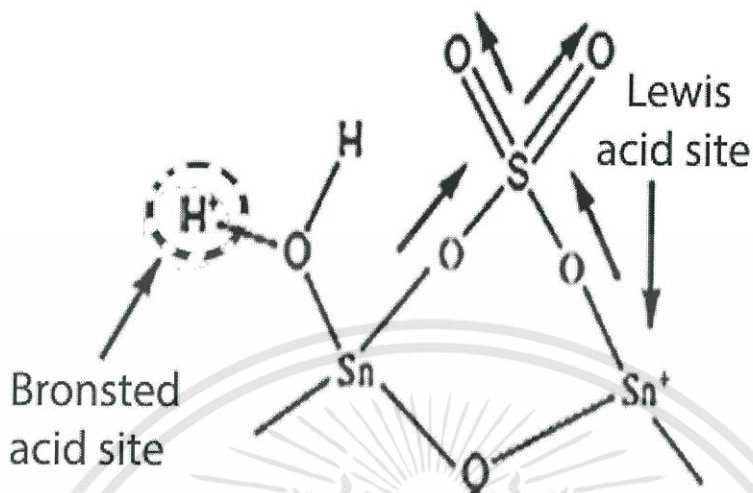


รูปที่ 4.17 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์

จากผลการทดลองในตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.17 จะเห็นได้ว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 300 °C เป็น 400 °C แล้วนำไปเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน พบว่าร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 9.8 เป็น 53.5 หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  เป็น 500 °C พบว่าร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ ลดลงเหลือร้อยละ 11.2 สาเหตุที่เป็นเช่นนี้น่าจะมาจากขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่ 500 °C มีขนาดใหญ่กว่า  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ที่แคลไซน์ 300 และ 400 °C ดังนั้นจึงมีพื้นที่ผิวจำเพาะในการทำปฏิกิริยา น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ด้วยอุณหภูมิต่ำกว่า จึงทำให้การเร่งปฏิกิริยาลดลง ขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C อาจมาจากการหลอมรวมกันของ  $\text{SnO}_2$

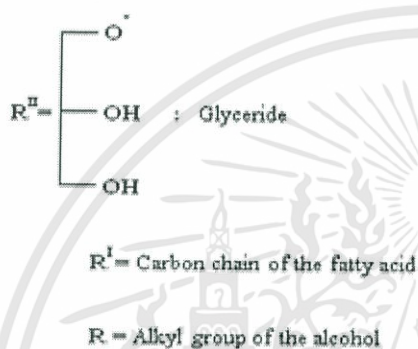
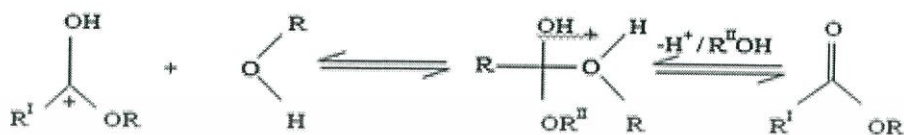
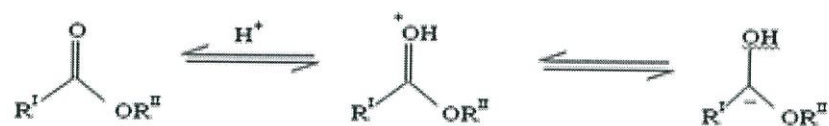
ซึ่งขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้นของ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์สอดคล้องกับงานวิจัยของ Lam และคณะ [27] ซึ่งได้ทำการเตรียม  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  โดยมีปริมาณ  $\text{SO}_4^{2-}$  0.45% โดยน้ำหนัก และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500 °C ผลการวิจัยพบว่า ขนาดผลึก (crystal size) เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ (42.9 nm, 59.6 nm และ 62.0 nm ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 300, 400 และ 500 °C ตามลำดับ) ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีแนวโน้มลดลง

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่ามีพันธะ S-O และ S=O ใน  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ประกอบกับงานวิจัยของ Kahar และคณะ [28] ได้อธิบายถึงโครงสร้างและพันธะระหว่าง  $\text{SO}_4^{2-}$  และ  $\text{SnO}_2$  แสดงดังรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 โครงสร้างและพันธะระหว่าง  $\text{SO}_4^{2-}$  และ  $\text{SnO}_2$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  [28]

การมีพันธะ S=O จะช่วยเหนี่ยวนำให้เกิด strong Lewis acid site ของ  $\text{Sn}^{4+}$  (ตามลูกศรที่แสดงในรูป 4.18) และนอกจากนั้น Lewis acid site สามารถถูกเปลี่ยนเป็น Bronsted acid site ได้ในสถานะเมื่อมีน้ำ [29] ซึ่ง  $\text{H}^+$  ของตำแหน่ง Bronsted acid สามารถเกิดการเคลื่อนย้ายโปรตอน (Proton transfer) ไปโปรโตเนตที่หมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้ ตามกลไกของปฏิกิริยาในรูปที่ 4.19 [30]



รูปที่ 4.19 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$

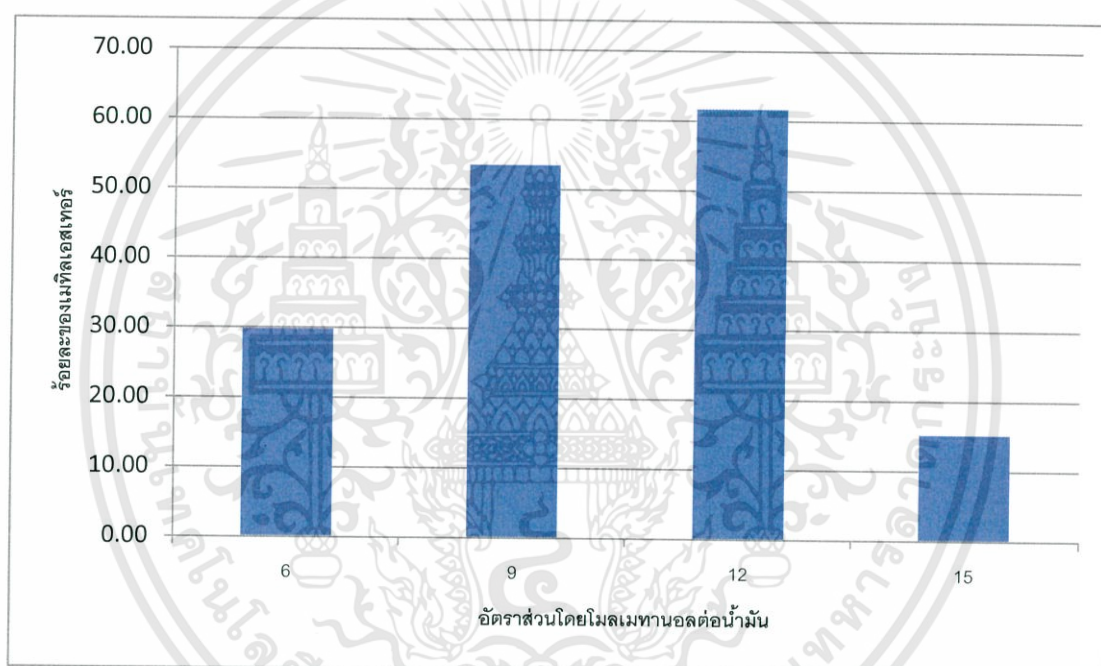
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ที่แคลไซน์ 400 °C ให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์สูงกว่า  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ที่แคลไซน์ 300 °C อาจมาจากลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นผลึกสูงกว่า โดยพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (รูปที่ 4.2 และ 4.3)

#### 4.4.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$

ในการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ที่เตรียมได้จากกรดซัลฟูริกเข้มข้น 2 M และแคลไซน์ที่ 400 °C (2STO) โดยกำหนดเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2STO ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.20

ตารางที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์

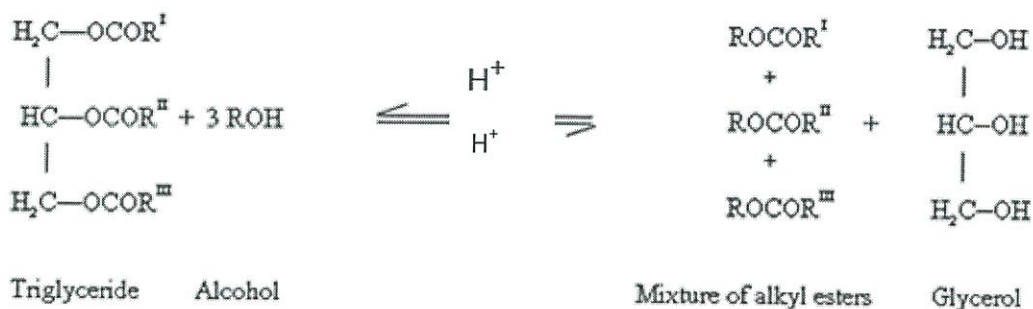
ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา(ชั่วโมง)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%wt)	ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
2STO	6:1	2	2	29.8
2STO	9:1	2	2	53.5
2STO	12:1	2	2	61.7
2STO	15:1	2	2	15.2



รูปที่ 4.20 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2STO

จากรูปที่ 4.20 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันจาก 6:1 เป็น 12:1 ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 29.8 เป็น 61.7 หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 15:1 พบว่าร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ลดลงเหลือเพียง 15.2

การเพิ่มปริมาณเมทานอลที่มากเกินไปจะทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้เลื่อนไปทางด้านของผลิตภัณฑ์จึงส่งผลให้ได้เมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น ดังสมการ



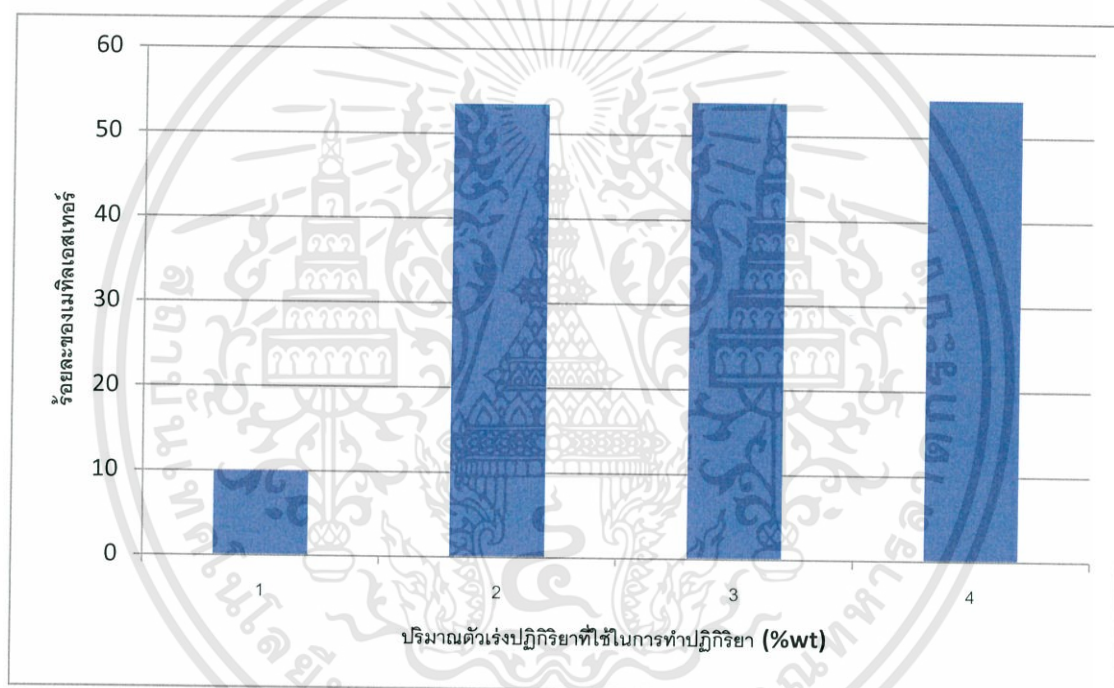
จากสมการจะเห็นได้ว่าจะต้องใช้ เมทานอล 3 โมลทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล เพื่อที่จะได้เมทิลเอสเทอร์ 3 โมล และกลีเซอรอล 1 โมล ซึ่งที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 9:1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม ทำให้ได้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มากที่สุด อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มเมทานอลมากจนเกินไป (มากกว่า 12:1) พบว่าร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ลดลง ซึ่งอธิบายได้ว่าการเกิดเมทิลเอสเทอร์เกิดผ่าน 3 ขั้นตอนย่อย เริ่มจาก triglyceride เปลี่ยนเป็น diglyceride ตามด้วยการเปลี่ยน diglyceride เป็น monoglyceride และขั้นสุดท้าย monoglyceride เปลี่ยนเป็น methyl ester การมีปริมาณเมทานอลที่มากเกินไปจะทำให้การเปลี่ยน triglyceride เป็น monoglyceride เกิดได้ดี แต่ monoglyceride สามารถละลายเข้ากับ glycerol ได้ และเป็นผลให้เกิดปฏิกิริยา glycerolysis [30] ซึ่งปฏิกิริยา glycerolysis เกิดขึ้นระหว่าง methyl ester ที่เกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันกับ glycerol ที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ เกิดเป็น monoglyceride ขึ้นด้วยเหตุนี้ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล 15:1 ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์จึงลดลง

#### 4.2.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์

ในการศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์ โดยกำหนดชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ที่เตรียมจากกรดซัลฟูริกเข้มข้น 2 M อุณหภูมิเคลไซด์  $400^\circ\text{C}$  อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 9:1 เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.21

ตารางที่ 4.5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซัลเฟตเตตินออกไซด์ (2STO)

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%wt)	ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
2STO	9:1	2	1	10
2STO	9:1	2	2	53.5
2STO	9:1	2	3	53.9
2STO	9:1	2	4	54.4



รูปที่ 4.21 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2STO ที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

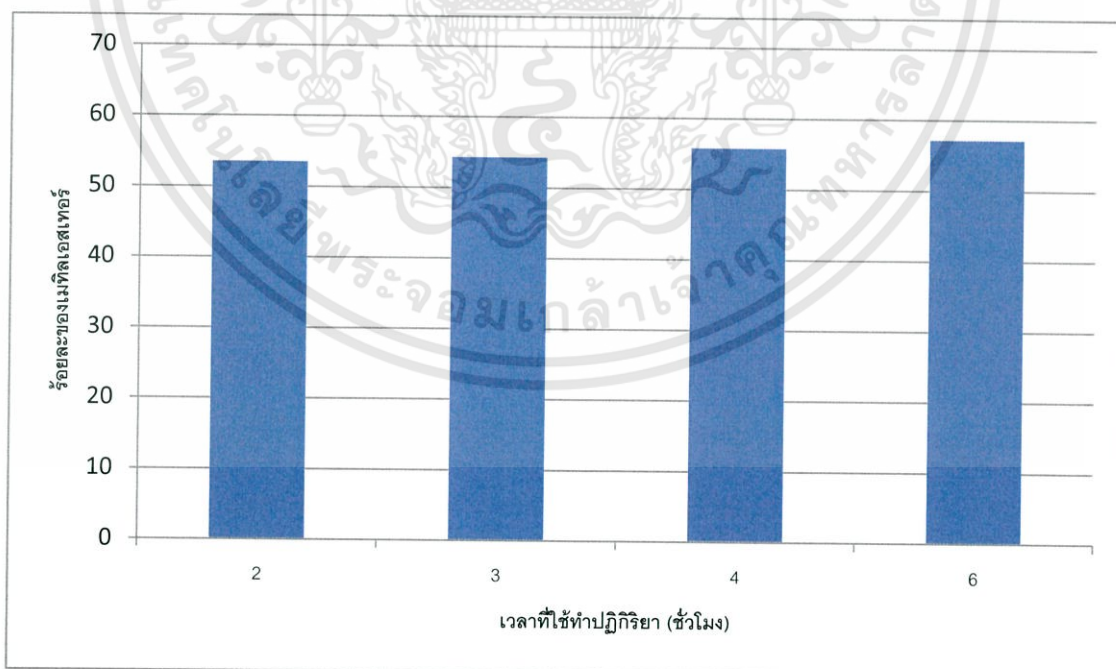
จากรูปที่ 4.21 พบว่า เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของการทำปฏิกิริยา และเพิ่มความเป็นกรดจึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์จึงเพิ่มขึ้นโดยเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจากร้อยละ 1 ถึง 4 จะเห็นได้ว่าร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 10 เป็นร้อยละ 54.4

#### 4.2.4 ผลของระยะเวลาการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์

จากการศึกษาผลของระยะเวลาการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ ที่เตรียมได้จากกรดซัลฟูริกเข้มข้น 2 M แคลไซน์ที่ 400 °C (2STO) อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 9:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.22

ตารางที่ 4.6 ผลของเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา(ชั่วโมง)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%wt)	ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
2STO	9:1	2	2	53.5
2STO	9:1	3	2	54.3
2STO	9:1	4	2	55.8
2STO	9:1	6	2	57.2



รูปที่ 4.22 ผลของเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2STO

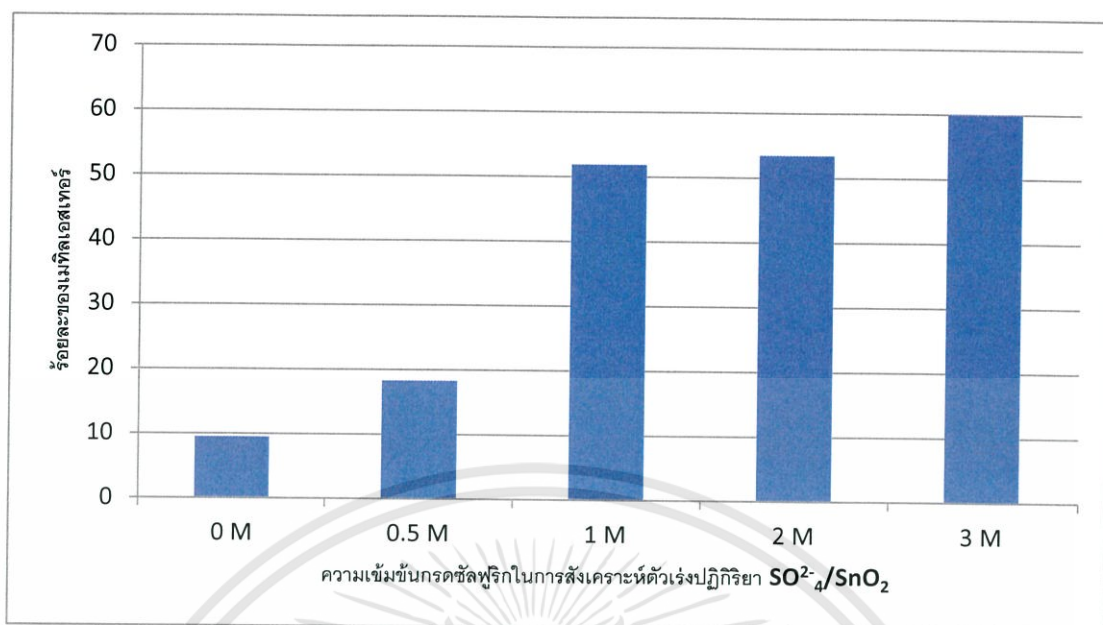
จากรูป 4.22 พบว่าเมื่อเวลาให้การทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จาก 2 ชั่วโมง เป็น 4 ชั่วโมง ให้ร้อยละ เมทิลเอสเทอร์เพิ่มสูงขึ้นจากร้อยละ 53.5 เป็นร้อยละ 55.8 หลังจากนั้นที่เวลามากกว่า 6 ชั่วโมงร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มคงที่ แสดงว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเข้าสู่ภาวะสมดุลที่เวลา 4 ชั่วโมง โดยได้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 57.2

#### 4.2.5. ผลของผลของความเข้มข้นกรดซัลฟูริกในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นกรดซัลฟูริกในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ อุณหภูมิแคลไซน์  $400^{\circ}\text{C}$  อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 9:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.23

ตารางที่ 4.7 ผลของความเข้มข้นกรดซัลฟูริกในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (M)	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%wt)	ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
SnO <sub>2</sub>	0	9:1	2	2	9.5
0.5STO	0.5	9:1	2	2	18.3
1STO	1	9:1	2	2	51.9
2STO	2	9:1	2	2	53.5
3STO	3	9:1	2	2	60.0



รูปที่ 4.23 ผลของความเข้มข้นกรดซัลฟูริกในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

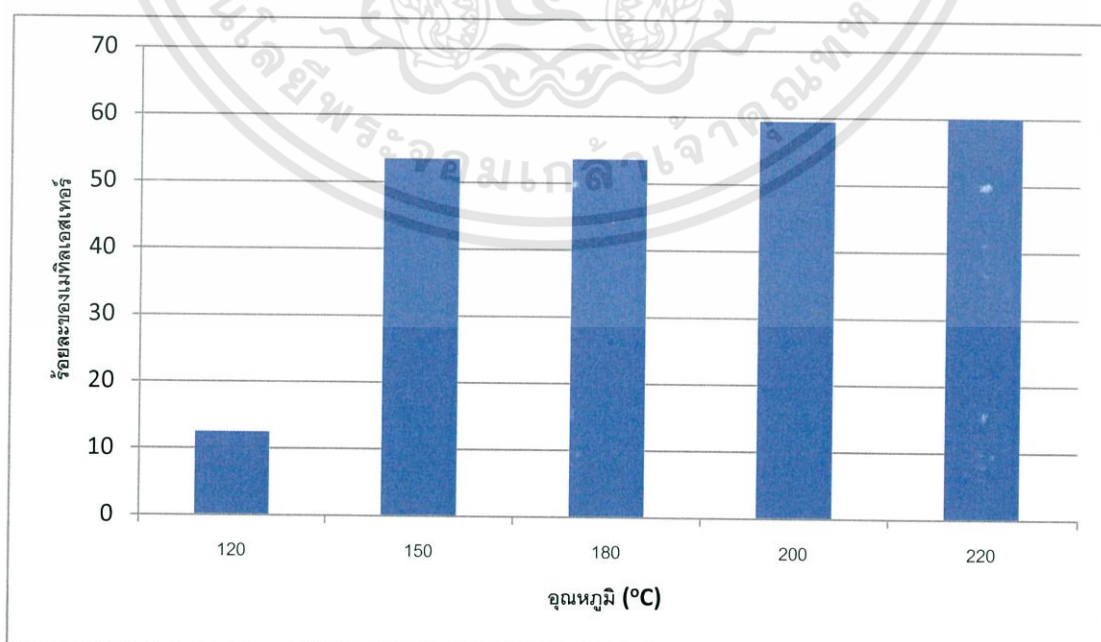
จากผลการทดลองในตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.23 จะเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากเป็นการเพิ่มความเข้มข้นให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพิ่มขึ้น และนอกจากนี้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ที่เตรียมจากกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้นสูง จะมีขนาดผลึกที่เล็กกว่า  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ที่เตรียมจากกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้นต่ำกว่า จากการทดลองพบว่าขนาดผลึกของ 3STO < 2STO < 1STO ซึ่งขนาดผลึกที่มีขนาดเล็กกว่า ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น หมู่  $\text{SO}_4^{2-}$  ที่เข้าไปเกิดพันธะกับ  $\text{SnO}_2$  จึงเพิ่มขึ้น ดังนั้นร้อยละของเมทิลเอสเทอร์จึงมีค่าสูงสุดถึงร้อยละ 60.0 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 3STO ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Khader และคณะ [29] ซึ่งเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  โดยเปลี่ยนปริมาณ  $\text{SO}_4^{2-}$  ในช่วง 1 – 20 % โดยน้ำหนักจากนั้นแคลไซน์ที่ 400 °C พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณ  $\text{SO}_4^{2-}$  โดยพื้นที่ผิวจำเพาะเป็น 69.9, 76.2, 90.2 และ 101.3  $\text{m}^2/\text{g}$  เมื่อปริมาณของ  $\text{SO}_4^{2-}$  บน  $\text{SnO}_2$  เป็น 1, 5, 15 และ 20 % โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

#### 4.2.6 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ โดยกำหนดตัวเร่ง  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  อุณหภูมิแคลไซต์  $400^\circ\text{C}$  อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 9:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.24

ตารางที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%wt)	ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
2STO	120	9:1	2	2	12.5
2STO	150	9:1	2	2	53.5
2STO	180	9:1	2	2	53.6
2STO	200	9:1	2	2	59.5
2STO	220	9:1	2	2	60.1



รูปที่ 4.24 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2STO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับบริการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่หรือใช้เพื่อการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดลองในตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.23 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก  $120^{\circ}\text{C}$  เป็น  $180^{\circ}\text{C}$  ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากในปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูง เพื่อเพิ่มอัตราการถ่ายโอนมวล (mass transfer) ระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ประกอบด้วยของผสมสามองค์ประกอบ ได้แก่ น้ำมัน-เมทานอล-ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ นอกจากนั้น การเพิ่มอุณหภูมิยังทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นอีกด้วย[22] เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า  $180^{\circ}\text{C}$  พบว่าร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังนั้นอุณหภูมิ  $150^{\circ}\text{C}$  จึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2STO

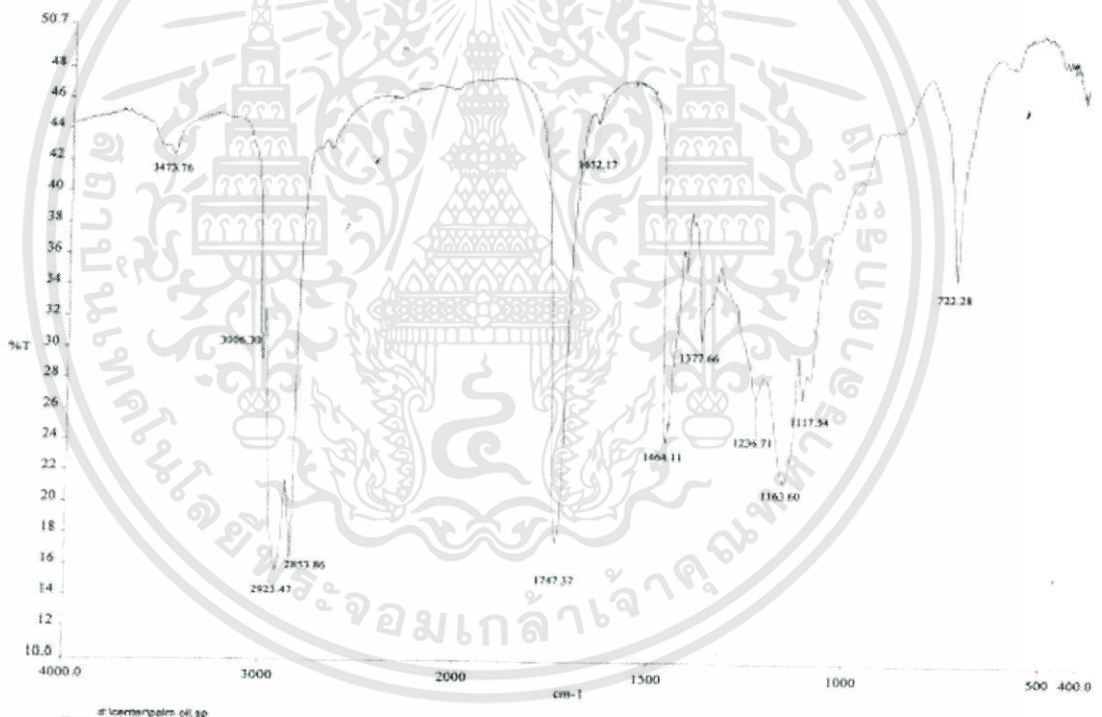


### 4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีและทดสอบสมบัติของเมทิลเอสเทอร์

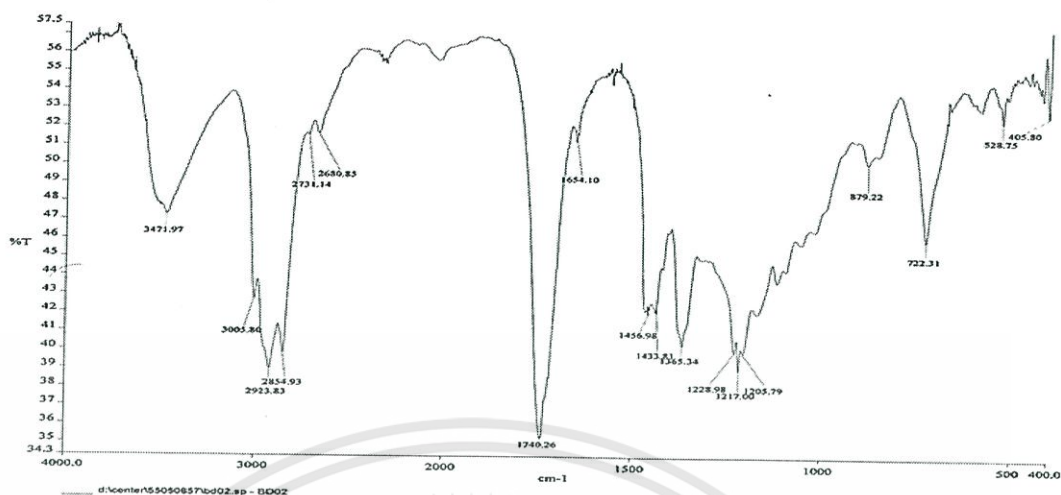
นำเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตทินออกไซด์ มาทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์ด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมทรี (FT-IR) และเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์ม นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตเมทรี (FT-NMR)

#### 4.3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์โดยใช้เครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR)

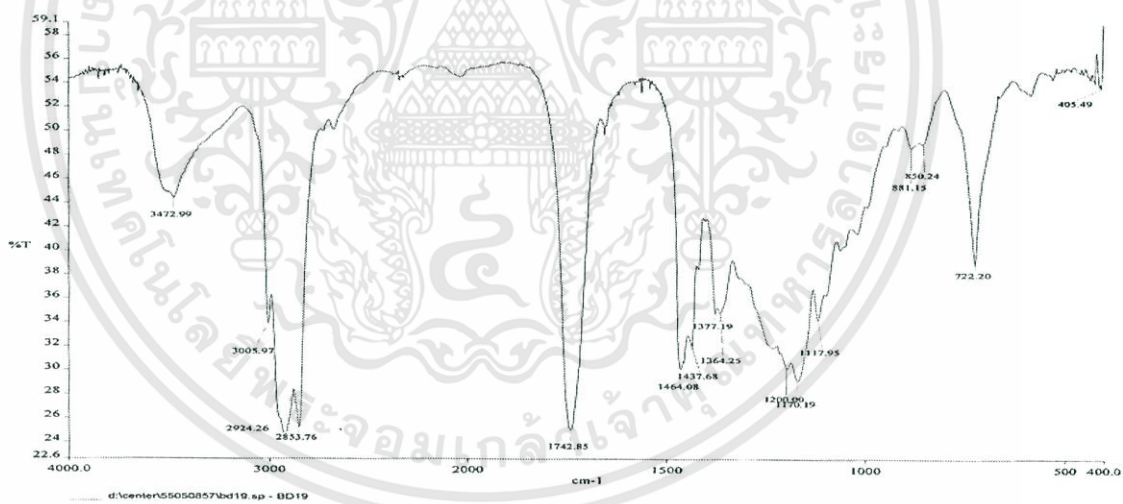
สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มก่อนทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน และเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1STO, 2STO และ 3STO ซึ่งทำการตรวจวัดด้วยเครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์แสดงดังรูปที่ 4.25 – 4.28



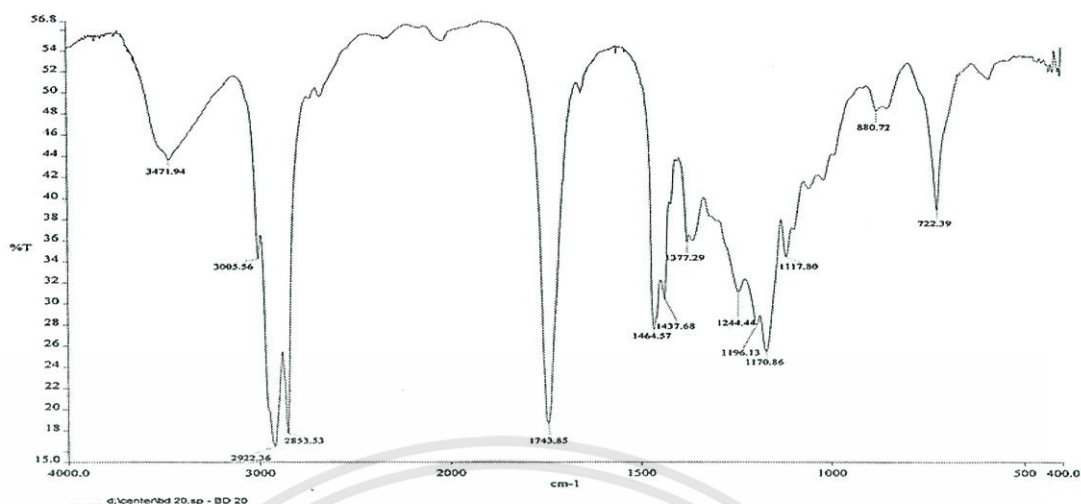
รูปที่ 4.25 FT-IR สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มก่อนทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน



รูปที่ 4.26 FT-IR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ 2STO ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงเท่ากับ 9:1 โดยโมล ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 150 °C เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.27 FT-IR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ 1STO ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงเท่ากับ 9:1 โดยโมล ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 150 °C เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.28 FT-IR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ 3STO ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงเท่ากับ 9:1 โดยโมล ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 150 °C เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

จาก FT-IR สเปกตรัมในรูปที่ 4.25-4.28 หมู่ฟังก์ชันที่เลขคลื่นต่างๆสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.9

ตาราง 4. 9 แสดงหมู่ฟังก์ชันของน้ำมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์ที่การดูดกลืนแสงที่เลขคลื่นต่างๆ [27]

เลข	Gro	Rema
3100-3000	Alke	Unsat C-H stretching
3000-2800	Alka	Sat C-H stretching
~174	Es	Carbonyl ester
1470-1400	Alka	C-H bending for CH <sub>2</sub>
137	Alka	C-H bending for CH <sub>3</sub>
1300-1200	Es	C-O stretching
1250,110	Es	C-O-C ester
~700-	cis-	C-H (OOP bending)

หมายเหตุ: OOP = out - of - plane (การสั่นออกนอกระนาบ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก FT-IR สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1STO , 2STO และ 3STO จะสังเกตได้ว่าสเปกตรัมมีลักษณะคล้ายคลึงกัน เนื่องจากน้ำมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์เป็นสารประเภทเอสเทอร์ ซึ่งมีหมู่คาร์บอนิลเป็นหมู่ฟังก์ชัน ดังนั้นเพื่อแยกแยะความแตกต่างระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์ จึงนำเทคนิค FT-NMR มาใช้ในการวิเคราะห์

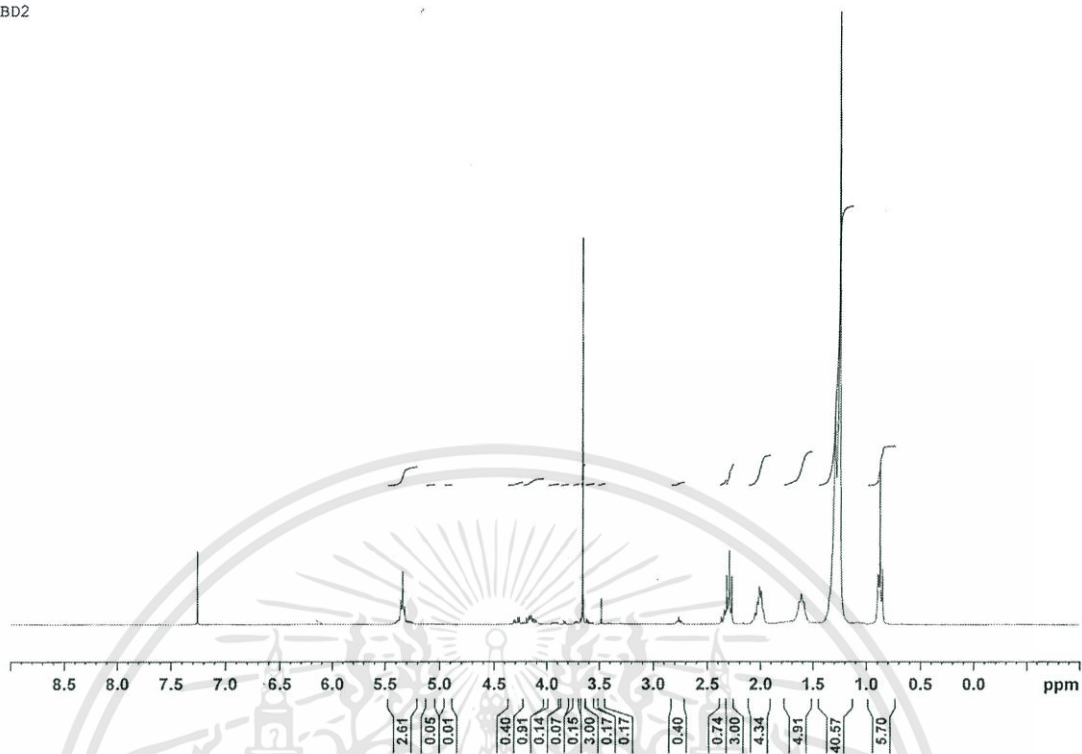
4.3.2 ลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซล โดยใช้เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrophotometer, FT-NMR)



รูปที่ 4.29 สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มจากเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์-สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ [27]

จากรูปที่ 4.30 แสดงถึง  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของเมทิลโปรตอน ( $\text{CH}_3\text{-C-}$ ) และ เมทิลีน-โปรตอน ( $\text{-C-CH}_2\text{-C-}$ ) ที่  $\delta$  0.85-0.88 และ 1.25-1.30 ppm, สเปกตรัมของ  $\text{-CH}_2\text{-C-COO-C-}$  ที่  $\delta$  1.61 ppm, สเปกตรัมของ  $\text{-CH}_2\text{-C=C}$  ที่  $\delta$  2.01-2.05 ppm, สเปกตรัมของ  $\text{-CH}_2\text{-COO-C-}$  ที่  $\delta$  2.28-2.33 ppm, สเปกตรัมของ  $\text{-C=C-CH}_2\text{-C=C-}$  ที่  $\delta$  2.74-2.76 ppm, สเปกตรัมของ  $\text{-CH}_2\text{-OOC-R}$  และ  $\text{-CH-OOC-R}$  ที่  $\delta$  4.11-4.17 และ 4.27-4.32 ppm, สเปกตรัมของ  $\text{-CH=CH-}$  ที่  $\delta$  5.26-5.35 ppm

BD2



รูปที่ 4.30 FT-NMR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ 2STO ที่อัตราส่วนโดยโมลของ เมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงเท่ากับ 9:1 โดยโมล ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 150 °C เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.23 แสดงถึง 1H-NMR สเปกตรัมของเมทิลโปรตอน ( $\text{CH}_3\text{-C-}$ ) และ เมทิลีน-โปรตอน ( $\text{-C-CH}_2\text{-C-}$ ) ที่  $\delta$  0.83-0.85 และ 1.25-1.30 ppm, สเปกตรัมของ  $\text{-CH}_2\text{-C-COO-C-}$  ที่  $\delta$  1.59 ppm, สเปกตรัมของ  $\text{-CH}_2\text{-C=C}$  ที่  $\delta$  1.97-2.06 ppm, สเปกตรัมของ  $\text{-CH}_2\text{-COO-C-}$  ที่  $\delta$  2.27-2.33 ppm, สเปกตรัมของ  $\text{-C=C-CH}_2\text{-C=C-}$  ที่  $\delta$  2.75-2.77 ppm, สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ ( $\text{-R-COO-CH}_3$ ) ที่  $\delta$  3.66 ppm, สเปกตรัมของ  $\text{-CH=CH-}$  ที่  $\delta$  5.33-5.36 ppm

จากรูปที่ 4.30 ซึ่งเป็น FT-IR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2STO พบว่าตำแหน่งโปรตอนของ  $\text{-CH}_2\text{-COO-R}$  และ  $\text{-CH-COO-R}$  ในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ที่  $\delta$  4.11-4.17 และ 4.27-4.32 ppm หายไป (เทียบกับรูปที่ 4.29) เกิดเป็นตำแหน่งโปรตอนของ  $\text{-R-COO-CH}_3$  ในโมเลกุลของเมทิลเอสเทอร์ขึ้นมาแทนที่  $\delta$  3.66 ppm แสดงว่าผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์เป็นเมทิลเอสเทอร์จริง

### 4.3.3 การทดสอบค่าความเป็นกรดและเลขไอโอดีนของเมทิลเอสเทอร์

หลังจากทำการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์แล้ว นำเมทิลเอสเทอร์มาทำการทดสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่ เลขไอโอดีนและค่าความเป็นกรด ซึ่งผลที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานเกณฑ์ที่กฎหมายกำหนดโดยกล่าวไว้แล้วในบทที่ 2

ตารางที่ 4.10 ค่าความเป็นกรดและเลขไอโอดีนของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะต่างๆ

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่เผา (°C)	อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมัน	ปริมาณตัวเร่งที่ใช้ (wt%)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (°C)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ค่าความเป็นกรด (mgKOH/g)	เลขไอโอดีน (g Iodine /100g)
2STO	400	9:1	2	150	2	0.667	116.4436
2STO	400	12:1	2	150	2	0.778	100.4548
2STO	400	9:1	4	150	2	0.59	100.1973
2STO	400	9:1	2	220	2	0.548	101.4174
2STO	400	9:1	2	150	6	0.59	118.9584
2STO	400	9:1	2	150	4	0.558	100.5940
2STO	400	9:1	2	150	3	0.583	106.3206
1STO	400	9:1	2	150	2	0.346	116.3749

ตามเกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซลตามที่กฎหมายกำหนด ค่าความเป็นกรดต้องไม่เกิน 0.5 mgKOH/g และเลขไอโอดีนต้องไม่เกิน 120 กรัมไอโอดีน/100กรัม จากผลการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ส่วนใหญ่มีค่าความเป็นกรดเกินกว่า 0.5 mgKOH/g ซึ่งเกินมาตรฐานกำหนดสาเหตุอาจเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นกรดที่แรง จึงอาจมีปริมาณกรดหลงเหลืออยู่ในเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งถ้านำเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปผ่านขั้นตอนการล้างด้วยน้ำ ค่าความเป็นกรดก็จะลดลงได้

สำหรับเลขไอโอดีนของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 100-118 กรัมไอโอดีน/100กรัม ซึ่งอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซล

## สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ซัลเฟตทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดกรด โดยทำการสังเคราะห์ทินออกไซด์จากทินคลอไรด์จากนั้นนำทินออกไซด์มาเติมหมู่ซัลเฟตโดยวิธีเอ็บซุ่มด้วยกรดซัลฟูริก จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ (XRF) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR) จากผลการทดลองสรุปได้ว่า

1. เมื่อทำการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 400 และ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ซึ่งแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด

2. เมื่อนำ  $\text{SnO}_2$  ไปเติมหมู่ซัลเฟตด้วยกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5, 1, 2 และ 3 M พบว่า  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ซึ่งเตรียมจากกรดซัลฟูริกเข้มข้น 3 M ให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์สูงกว่าที่ความเข้มข้นอื่นๆ

3. สำหรับการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดข้างต้นพบว่า การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณเมทานอลและอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาจะช่วยให้ conversion ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นแต่เริ่มเปลี่ยนแปลงน้อยที่ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณเมทานอลและอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาค่าหนึ่ง สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม เพื่อใช้ซัลเฟตทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 69.5 ที่สภาวะการทำปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9:1 เวลา 2 ชั่วโมง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนักทำที่อุณหภูมิ 150 °C และจากการทดลองคุณสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ พบว่า เลขไอโอดีนและค่าความเป็นกรด อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานอุตสาหกรรม

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ซัลเฟตเตตินออกไซด์ที่เตรียมได้ หลังจากนำไปเผาแล้วควรเก็บรักษาในสภาวะปราศจากความชื้น เนื่องจากการรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยากับความชื้น จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไวในการทำปฏิกิริยา

2. สำหรับข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วกลับมาใช้งานใหม่ได้อีก โดยการกรองหรือทิ้งให้ตกตะกอน และนำไปผ่านกระบวนการกำจัดสิ่งเจือปนที่ติดมาจากการนำไปใช้งาน ดังนั้นควรมีการศึกษาถึงประสิทธิภาพของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกครั้ง

3. ควรนำตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์ไปวิเคราะห์สมบัติด้วยเทคนิคอื่นๆ เช่น วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนโดยเทคนิค BET และความเป็นกรดโดยเทคนิคการดูดซับและคายซับด้วยแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ )

4. เนื่องจากร้อยละของเมทิลเอสเทอร์จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ยังไม่สูงมากนัก ดังนั้นควรปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเพิ่มปริมาณหมู่ซัลเฟตหรือเติมออกไซด์ของโลหะทรานซิชันชนิดอื่นลงไป เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

5. คุณสมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ได้แก่ เลขไอโอดีน และค่าความเป็นกรด อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน ควรทำการทดสอบสมบัติอื่นตามมาตรฐานอุตสาหกรรม เพื่อทดสอบก่อนการนำไปใช้งานกับเครื่องยนต์ดีเซล เช่น จุดวาบไฟ จุดไหลเท ความหนืด และค่าความร้อน

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Hobson, G.D. (1984). *Modern Petroleum Technology Part 2*. 5<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, หน้า 821-823.
- [2] Biothai. *วิธีการพัฒนาและส่งเสริมเชื้อเพลิงชีวภาพ*. [Online]. Available: <http://www.biothai.net/news/view.php?id=3601> เข้าถึงเมื่อวันที่ 15 ม.ค. 2559
- [3] สถาบันวิจัยพลังงาน. *น้ำมันพืชกับเครื่องยนต์ดีเซล*. [Online]. Available: <http://www.thaibiodiesel.com/thaistory5.html>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 15 ม.ค. 2559.
- [4] วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. *ไบโอดีเซลกับการใช้งาน*. [Online]. Available: <http://www.vcharkarn.com/include/article/showarticle.php?Aid=409&page=2> เข้าถึงเมื่อวันที่ 19 ม.ค. 2559.
- [5] Kusdia, D. and Saka, Sh. (2004). *Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment*. *Journal of Bioresource Technology* 91, หน้า 289-295.
- [6] Tyson, K.S. (2004). *Biodiesel Handling and Use Guidelines*. National Renewable Energy Laboratory. U.S. Department of Energy, หน้า 17-18.
- [7] Ma, F. and Hanna, M.A. (1999). *Biodiesel Production: A Review*. *Bioresource Technology* 70, หน้า 1-15.
- [8] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. *เทคนิคการผลิตไบโอดีเซลให้ได้คุณภาพ*. [Online]. Available: [www.dede.go.th/bett/Activities/KM/BioDiesel20Manual.pdf](http://www.dede.go.th/bett/Activities/KM/BioDiesel20Manual.pdf) เข้าถึงเมื่อวันที่ 2 ก.พ. 2559
- [9] Schuchardt Ulf., R. Sercheli, and R.M. Vargas. (1998). *Transesterification of Vegetable Oils: Review*. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, หน้า 199-210.
- [10] Weiliang, C., Hengwen, H. and Jingchang, Z. (2005). *Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent*. *Fuel* 84, หน้า 347- 351.
- [11] Ayhan, D. (2003). *Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey*. *Energy Conversion and Management* 44, หน้า 2093-2098.
- [12] Jim Clark. *Types of catalytic reaction*, [Online]. Available: <http://www.chemguide.co.uk/physical/catalysis/introduction.html> เข้าถึงเมื่อวันที่ 5 ก.พ. 2559.

- [13] Soumen Das, V. Jayaraman. (2014). SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science* 66, หน้า 112–255.
- [14] Greenwood, Norman N. Earnshaw, Alan (1984). *Chemistry of the Elements*. Oxford: Pergamon Press, หน้า 447–448.
- [15] ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน. (2550). กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน[Online].Available:  
<http://www.dede.go.th/dede/index.php?id=351> เข้าถึงเมื่อ 18 ก.พ. 2559.
- [16] สถาบันวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. ข้อดี ข้อด้อยของไบโอดีเซล.[Online]. Available:  
[http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th/adv\\_disadv.php](http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th/adv_disadv.php) เข้าถึงเมื่อ 18 ก.พ. 2559.
- [17] ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย ศูนย์วิจัยเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.(2551). ไบโอดีเซล. [Online] Available:  
<http://www.vcharkarn.com> เข้าถึงเมื่อ 18 ก.พ. 2559.
- [18] วัชรพล ปุณขันธ์, ประพัทธ์ สันติวรารกร, สมนึก อีระกุลพิศุทธิ์ และ ชนกนันท์ สุขกำเนิด. 2549. “ผลกระทบของ น้ำมันไบโอดีเซลต่อสมรรถนะของเครื่องยนต์ดีเซล”. *KKU Engineering Journal* Vol. 33, หน้า 193-208.
- [19] คณะวิชาสัตวศาสตร์: วิทยาลัยเกษตรและเทคโนโลยีกาญจนบุรี. ไบโอดีเซลจากน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้ว. [Online]. Available: <http://www.riverkwai.co.th/kaset/bio.html> เข้าถึงเมื่อ 20 ก.พ. 2559.
- [20] M. Di Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M.Nastasi, E.Santacesaria. (2005). Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, หน้า 111-115.
- [21] Guoqing, G., Katsuki, K., Nozomi, S., and Kimiko, M. (2008). Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. *Fuel*, หน้า 81-86.
- [22] Lam, M.K., Lee, K.T., and Abdul, R.M. (2009). Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study. *Catalysis*, หน้า 134-139.
- [23] Lam, M.K., Lee, K.T. (2010). Accelerating transesterification reaction with biodiesel as co-solvent: A case study for solid acid sulfated tin oxide catalyst. *Fuel*, หน้า 3866-3870.

- [24] Sung, J.Y., Hong, S.L., Bambang, V., and Jaehoon, K. (2010). "Synthesis of biodiesel of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts". *Bioresource Technology*, หน้า 8686-8689.
- [25] Khalaf, H.A., Mansour, S.E. (2011). The influence of sulfate contents on the surface properties of sulfate-modified tin (IV) oxide catalysts. *J.Assoc.Arab Un.BasicApp.Sci*, หน้า 15-20.
- [26] Dabbawala, A.A., Mishra, D.K. (2013). Sulfated tin oxide as an efficient solid acid catalyst for liquid phase selective dehydration of sorbitol to isosorbide. *Catal.Commun*, หน้า 1-5.
- [27] Jogalekar, A. Jaiswal,R. (1998). Activity of modified SnO<sub>2</sub> catalysts for acid-catalysed reactions. *J.Chem.Technol.Biotechnol*, หน้า 234-240.
- [28] Lam, M.K., Lee, K.T., Mohamed, A.R. (2009). Sulfated tin oxide as solid super acid catalyst for transesterification of waste cooking oil : an optimization study. *Appl. Catal. B93*, หน้า 134-139.
- [29] Khder, A., El-Sharkawy, E. (2008). Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst". *Catal. Commun 9*, หน้า 769-777.
- [30] Ma, F., Hanna, M.A. (1999). Biodiesel production : A review. *Bioresource Technology 70*, หน้า 1-15.
- [31] Shu, Q., Zhang, Q., Xu,G, Z., Wans, D., Wang, J. (2009). Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid catalyst. *Fuel Process Technology 90*, หน้า 1002-1008.

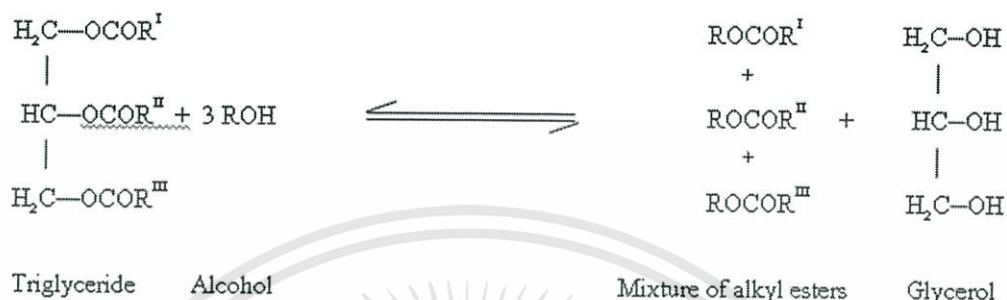


ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก.

### 1. การคำนวณหาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์โดยน้ำหนัก



จากสมการแสดงปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน ต้องใช้ 3 โมลของเมทานอลและ 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ เพื่อที่จะได้ 3 โมลของเมทิลเอสเทอร์กับ 1 โมลของกลีเซอรอล ดังนั้นร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ (% yield) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (ก-1)

$$\text{ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ (\% yield)} = \frac{\text{น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้} \times 100}{\text{น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ตามทฤษฎี}} \quad (\text{ก-1})$$

ตัวอย่างการคำนวณ ที่สภาวะการสังเคราะห์ไบโอดีเซล ใช้น้ำมันพืช 105.79 กรัม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2STO(400) ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของ เมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 9:1 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง พบว่าน้ำหนักของไบโอดีเซลมีค่าเท่ากับ 44.97 กรัม

ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ หาได้จาก

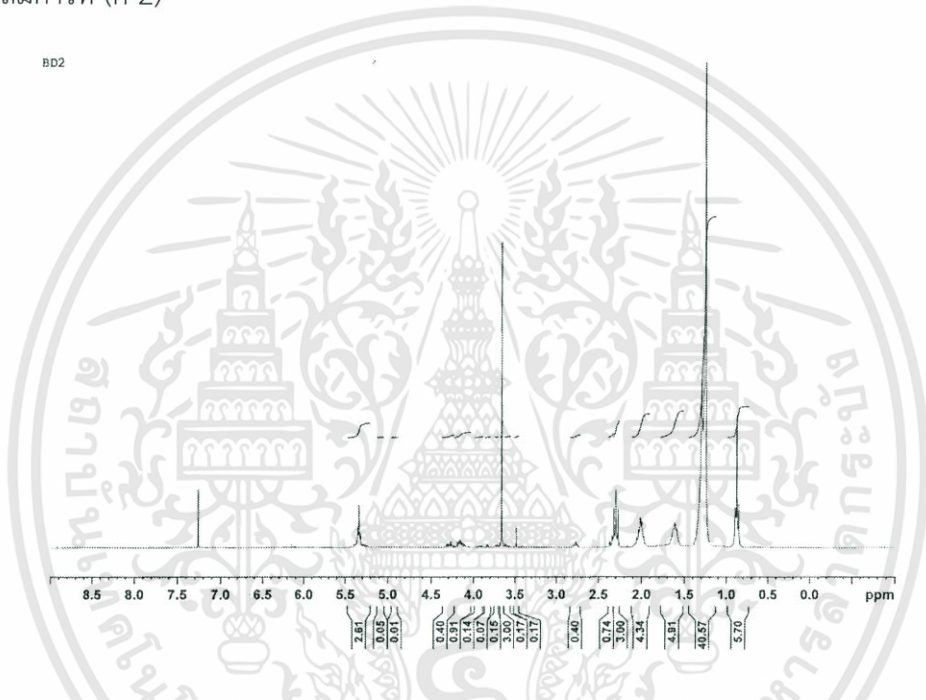
$$\text{น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ตามทฤษฎี} = 105.79 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้} = 44.97 \text{ กรัม}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ (\% yield)} &= (44.97/105.79) \times 100 \\
 &= 42.5
 \end{aligned}$$

## 2. การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์ (%yield methyl ester) จากไฮโดรเจนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกตรัม ตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่างการคำนวณ ที่สภาวะการสังเคราะห์ไบโอดีเซล ใช้น้ำมันพืช 50.02 กรัม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $2M\ SO_4^{2-}/SnO_2$  ที่นำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 9:1 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง การคำนวณหาร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มาสามารถหาได้จากไฮโดรเจนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกตรัมใน รูปที่ ก. 1 และสมการที่ (ก-2)



รูปที่ ก.1 สเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลจากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

$$(ก-2) \quad Y_{ME} = 100 \times \frac{[I_{MF}/3]}{[I_{ME}/3]+[I_{TG}/5]}$$

โดยที่  $Y_{ME}$  = ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

$I_{ME}$  = ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการหาพื้นที่ใต้กราฟ

$I_{TG}$  = ปริมาณของไตรกลีเซอไรด์ที่ได้จากการหาพื้นที่ใต้กราฟ

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ } (Y_{ME}) &= 100 \times \frac{[3/3]}{[3/3]+[4.34/5]} \\ &= 53.533\% \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข.

การคำนวณหาขนาดของผลึกของทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) และ ซัลเฟตทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ )

การคำนวณหาขนาดของผลึกของทินออกไซด์ และซัลเฟตทินออกไซด์จะใช้สูตรในการคำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ดังแสดงในสมการที่ (ข-1)

สูตร 
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

(ข-1)

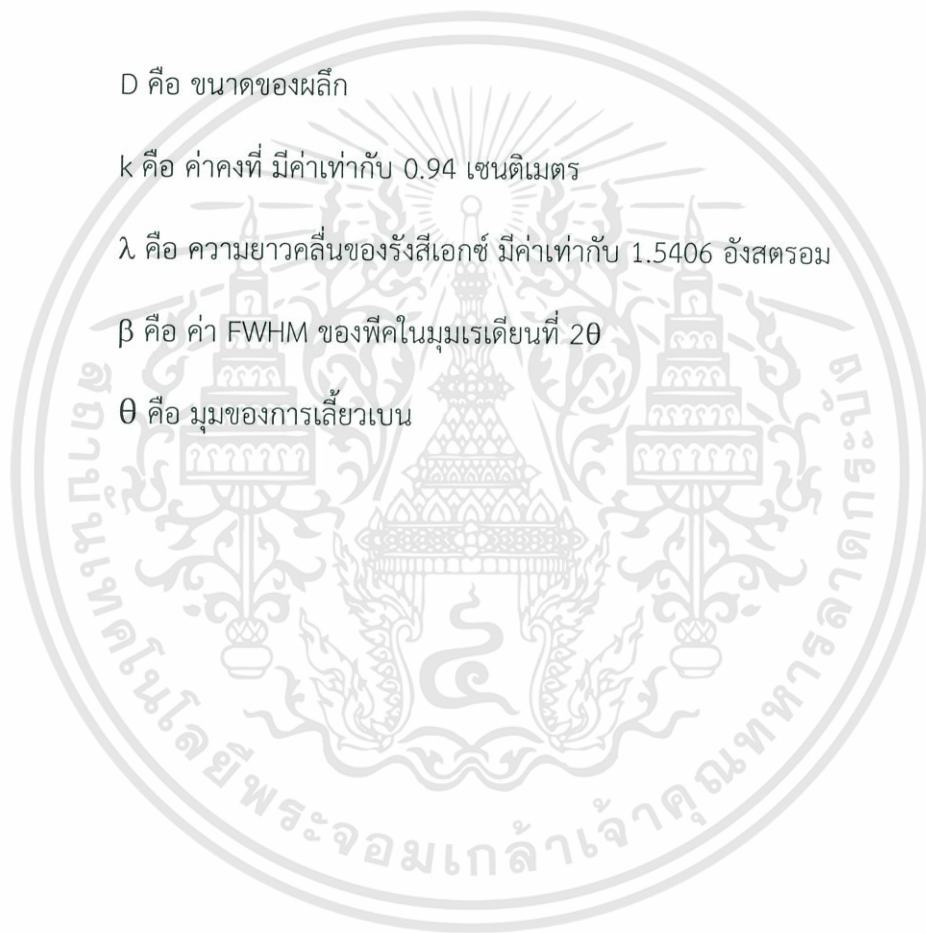
โดยที่ D คือ ขนาดของผลึก

k คือ ค่าคงที่ มีค่าเท่ากับ 0.94 เซนติเมตร

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ มีค่าเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม

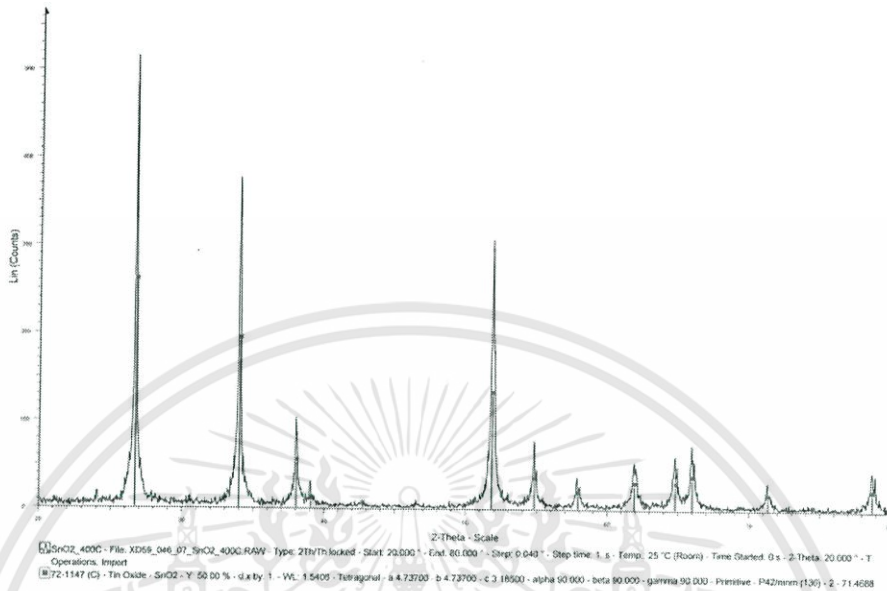
$\beta$  คือ ค่า FWHM ของพีคในมุมเรเดียนที่  $2\theta$

$\theta$  คือ มุมของการเลี้ยวเบน



## ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณหาขนาดผลึกของทินออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>) ที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ ข.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของทินออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>)

จากพีคแรกของรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน พบว่า ที่  $2\theta = 26.591^\circ$  ดังนั้น  $\theta = 13.2955^\circ$

ความกว้างสเกล 4.2 cm ระยะจาก  $20^\circ - 30^\circ$  มีค่า 2-Theta-Scale =  $10^\circ$

ถ้าความกว้างครึ่งหนึ่งของความสูงพีค 0.1 cm เท่ากับ  $\frac{0.1 \text{ cm} \times 10^\circ}{4.2 \text{ cm}} = 0.2381^\circ$

จาก  $180^\circ$  เท่ากับ  $\pi \text{ rad}$

ถ้า  $0.2381^\circ$  จะเท่ากับ  $\frac{\pi(\text{rad}) \times 0.2381^\circ}{180^\circ} = 0.00415 \text{ (rad)}$

$$\begin{aligned} \text{จาก} \quad D &= \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \\ D &= \frac{0.94 \text{ cm} \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.00415 \text{ (rad)} \times \cos 13.2955} \\ D &= 358.5658 \text{ \AA} \\ D &= 35.86 \text{ nm} \end{aligned}$$

ขนาดผลึกของทินออกไซด์มีค่าเท่ากับ 35.85 นาโนเมตร

ตารางที่ ข.1 ค่าการคำนวณหาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดของผลึกเฉลี่ย
TO	32.09
2STO(300)	14.73
2STO(400)	11.28
2STO(500)	34.39
0.5STO	13.99
1STO	13.16
3STO	12.59



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ค.

ตารางบันทึกผลร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ในสภาวะต่างๆ

ตารางที่ ค.1 ผลของอุณหภูมิที่ทำการแคลไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟเตตดินออกไซด์ที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซด์	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%wt)	น้ำหนักน้ำมันขังได้(g)	น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ที่ขังได้	ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
2STO	300	9:1	2	2	101.21	9.92	9.8
2STO	400	9:1	2	2	105.79	56.60	53.5
2STO	500	9:1	2	2	102.29	11.46	11.2

ตารางที่ ค.2 ผลของอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟเตตดินออกไซด์

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซด์	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%wt)	น้ำหนักน้ำมันขังได้(g)	น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ที่ขังได้	ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
2STO	400	6:1	2	2	100.51	29.95	29.8
2STO	400	9:1	2	2	105.79	56.60	53.5
2STO	400	12:1	2	2	98.73	60.91	61.7
2STO	400	15:1	2	2	101.42	15.41	15.2

ตารางที่ ค.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซด์	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%wt)	น้ำหนักน้ำมันซึ่งได้(g)	น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ที่ซึ่งได้	ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
2STO	400	9:1	2	1	101.13	10.12	10
2STO	400	9:1	2	2	105.79	56.60	53.5
2STO	400	9:1	2	3	101.75	54.82	53.9
2STO	400	9:1	2	4	99.23	53.98	54.4

ตารางที่ ค.4 ผลของเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตินออกไซด์

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซด์	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%wt)	น้ำหนักน้ำมันซึ่งได้(g)	น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ที่ซึ่งได้	ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
2STO	400	9:1	2	2	105.79	56.60	53.5
2STO	400	9:1	3	2	102.32	55.56	54.3
2STO	400	9:1	4	2	99.84	55.71	55.8
2STO	400	9:1	6	2	100.51	57.49	57.2

ตารางที่ ค.5 ผลของความเข้มข้นกรดซัลฟูริกในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตดินออกไซด์

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริก (M)	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%wt)	น้ำหนักน้ำมันซึ่งได้(g)	น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ที่ซึ่งได้	ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
SnO <sub>2</sub>	0	9:1	2	2	98.78	9.38	9.5
0.5STO	0.5	9:1	2	2	107.92	19.75	18.3
1STO	1	9:1	2	2	102.44	53.17	51.9
2STO	2	9:1	2	2	105.79	56.60	53.5
3STO	3	9:1	2	2	110.35	66.32	60.0

ตารางที่ ค.6 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตดินออกไซด์

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%wt)	น้ำหนักน้ำมันซึ่งได้(g)	น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ที่ซึ่งได้	ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
2STO	120	9:1	2	2	97.21	12.15	12.5
2STO	150	9:1	2	2	105.79	56.60	53.5
2STO	180	9:1	2	2	103.23	55.33	53.6
2STO	200	9:1	2	2	109.77	59.82	54.5
2STO	220	9:1	2	2	102.31	56.37	55.1