



## รายงานการวิจัย

การศึกษาองค์ประกอบน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำในจังหวัดนครราชสีมาและการนำไปผลิตน้ำมัน ไบโอดีเซลจากด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์โพแทสเซียมบนซีโอไลต์วาย (Study of oil from Jatropha seed in Nakhon Ratchasima and use as feedstock for biodiesel production with heterogeneous catalyst potassium on zeolite Y)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. จตุพร วิทยาคูณ

สาขาวิชาเคมี

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

ผู้ร่วมวิจัย

1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สันชัย ประยูรโกศราช
2. ดร. ณัฐฉิณี ศุภเมธานนท์
3. Ms. Kathrina D. Montalbo

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2550

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

มีนาคม 2556

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



## บทคัดย่อภาษาไทย

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดสบู่ดำ จากเมล็ดของต้นสบู่ดำที่ปลูกในจังหวัดนครราชสีมา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสวิวิธพันธุ์ที่ประกอบด้วย โพแทสเซียมบนตัวรองรับ

น้ำมันสบู่ดำสกัดโดยการแช่เมล็ดสบู่ดำบดละเอียดในเฮกเซนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ให้ผลได้ของน้ำมันเท่ากับ 29.74 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้นำน้ำมันที่สกัดได้ไปวิเคราะห์สมบัติทางเคมี และทางกายภาพ องค์ประกอบกรดไขมันไม่อิ่มตัวและกรดไขมันอิ่มตัวมีค่า 77.70 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนัก และ 22.30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ กรดโอเลอิก (44.60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และกรดลิโนเลอิก (32.20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) เป็นองค์ประกอบหลักของกรดไขมันไม่อิ่มตัว ส่วน กรดปาล์มิติก (15.20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) เป็นองค์ประกอบหลักของกรดไขมันอิ่มตัว สมบัติทาง เคมีและทางกายภาพของน้ำมันบ่งบอกว่า น้ำมันเมล็ดสบู่ดำสามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการ ผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา คือ โพแทสเซียมบนตัวรองรับที่เป็นซีโอไลต์วาย ( $xK/NaY$ ) เมื่อ  $x$  คือ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของโพแทสเซียมมีค่า 4 8 หรือ 12 เตรียมโดยวิธีเอ็บซุ่มด้วยสารละลายบัพเฟอร์  $CH_3COOK/CH_3COOH$  โดยสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมวายโดยใช้ซิลิกาจากแกลบข้าว ตัวเร่งเหล่านี้ถูก นำไปวิเคราะห์ลักษณะด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การดูดซับ-การคายไนโตรเจน และฟูเรียร์ทรานส ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของ  $NaY$  ยังคงสภาพอยู่ได้ หลังจากการใส่โพแทสเซียมเข้าไป

การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดสบู่ดำกับเมทานอล ได้ศึกษา ผลกระทบของตัวแปรในปฏิกิริยาได้แก่ อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน เวลาในการเกิดปฏิกิริยา และ ปริมาณโพแทสเซียมบนตัวรองรับ โดยติดตามการดำเนินไปของปฏิกิริยาด้วยโครมาโทกราฟีแบบแผ่น บาง แล้ววิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสถานะปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดด้วยโครมาโทกราฟีแก๊ส พบว่า  $12K/NaY$  ทำให้เกิดการแปลงผันอย่างสมบูรณ์ รองลงมาคือ  $8K/NaY$  และ  $4K/NaY$  ตามลำดับ  $12K/NaY$  ทำให้เกิดได้ผลได้ไบโอดีเซลสูงสุดคือ 73.4 เปอร์เซ็นต์ ภายใต้เวลาของปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง อุณหภูมิของปฏิกิริยา  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  และอัตราส่วนโมลาร์ของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 16:1 ได้มีการศึกษา การนำกลับมาใช้ใหม่ของ  $12K/NaY$  พบว่ามีการหลุดออกของโพแทสเซียม ทำให้ความสามารถในการ เร่งปฏิกิริยาลดลง

นอกจากนี้ ได้เปรียบเทียบตัวรองรับที่เป็นซิลิกาจากแกลบ (RHS) กับ  $NaY$  ในปฏิกิริยาทรานส์ เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดสบู่ดำ โดยแปรค่าปริมาณโพแทสเซียม อยู่ในช่วงระหว่าง 9-12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารละลายอะซิเตตบัพเฟอร์ และสารละลายอะซิเตต ตัว รองรับที่ใช้สังเคราะห์จากซิลิกาจากแกลบข้าว แล้ววิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ด้วยการ

เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การดูดซับ-การคายไนโตรเจน และฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี พบว่าปริมาณของโลหะไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างของ NaY แต่ทำให้เกิดการยุบตัวของ RHS พื้นที่ผิวของ RHS ลดลงอย่างมีนัยสำคัญจาก 301 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 11 ตารางเมตรต่อกรัม และมีประสิทธิภาพต่ำสำหรับปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ในกรณีของ NaY พื้นที่ผิวจะลดลงตามปริมาณของโพแทสเซียม โดยลดลงจาก 927 ตารางเมตรต่อกรัมการเติมโพแทสเซียม เหลือ 299 ตารางเมตรต่อกรัม ในกรณีของ 12K/NaY-B ปริมาณของโพแทสเซียมที่น้อยที่สุดที่ให้ค่าการแปลงผันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำที่สมบูรณ์ คือ 11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยการเตรียมจากสารละลายอะซิเตตบัพเฟอร์



## บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

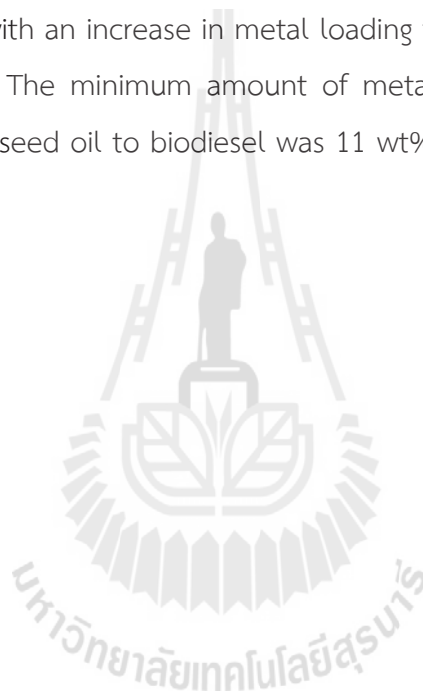
This research focused on biodiesel production via transesterification of jatropha seed oil obtained from the seeds of *Jatropha Curcas* cultivated in Nakhon Ratchasima. The process utilized heterogeneous base catalysts consisting of potassium supported on NaY zeolite.

Extraction of the seed oil by soaking the ground seed in hexane for 3 h at room temperature provided oil yield of 29.74 wt%. The extracted oil was analyzed for its chemical and physical properties. The unsaturated and saturated fatty acid components were 77.70 wt% and 22.30 wt%, respectively. Oleic acid (44.60 wt%) and linoleic acid (32.20 wt%) were the major compositions of the unsaturated fatty acid, while palmitic acid (15.20 wt%) was the main composition of the saturated fatty acid. Physicochemical properties of the oil suggested that it could be used as a feedstock for biodiesel production via transesterification.

Potassium supported on NaY (xK/NaY) where x is 4, 8 and 12 wt% of K loading, were prepared by impregnation using buffer solution of  $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}$ . The NaY was synthesized from rice husk silica source. These catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results indicated that the structure of NaY was preserved after K loading.

The xK/NaY were studied for their catalytic activity in transesterification of *Jatropha* seed oil with methanol. The effect of the reaction variables including the ratio of methanol to oil, the reaction time and the amount of potassium loading on the support were investigated. The progress of the reaction was primarily monitored by thin layer chromatography and the products from the most suitable reaction condition were further analyzed by gas chromatography. The 12K/NaY provided a complete conversion, followed by the 8K/NaY and 4K/NaY, respectively. The 12K/NaY gave the optimum biodiesel yield of 73.4 wt% under the reaction time of 3 h, the reaction temperature of 65 °C and methanol to oil molar ratio of 16:1. Reusability of 12K/NaY was investigated and it was found that the catalyst deactivated because of the loss of active potassium.

Furthermore, the utilization of rice husk silica (RHS) and NaY as a catalyst support in transesterification of jatropha seed oil was compared. The active specie, potassium with 9-12 wt% concentration, was loaded on the support using acetate buffer (B) and acetate (A) solution as a precursor. The obtained catalysts were characterized using XRD, N<sub>2</sub> adsorption/desorption and FTIR. Metal loading did not significantly affect the structure of NaY unlike RHS which suffered from collapse of structure as observed in the XRD patterns. The BET surface area of RHS decreased significantly from 301 m<sup>2</sup>/g to 11 m<sup>2</sup>/g and showed poor activity in transesterification. On the other hand, BET surface area of NaY loaded with different amount of potassium decreased with an increase in metal loading from 927 m<sup>2</sup>/g (for NaY) to 299 m<sup>2</sup>/g (for 12K/NaY-B). The minimum amount of metal loading that gave complete conversion of jatropha seed oil to biodiesel was 11 wt% prepared from acetate buffer solution.



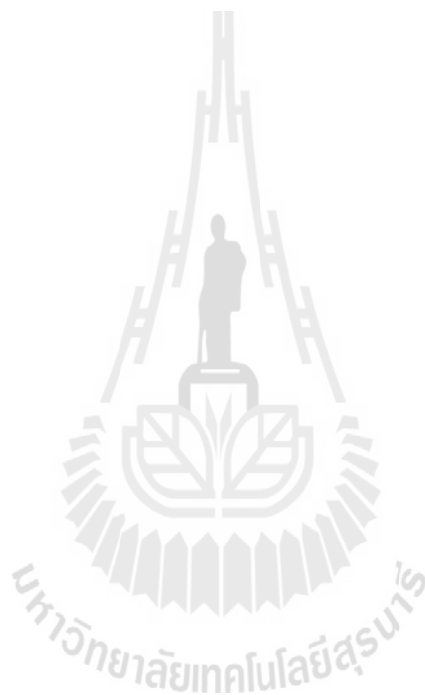
## สารบัญ

	หน้า
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	1
1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	4
1.2 บรรณานุกรม	4
<b>บทที่ 2 การสกัดและการวิเคราะห์สมบัติน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำที่ปลูกในจังหวัดนครราชสีมา</b>	6
2.1 บทนำ	6
2.2 การทดลอง	7
2.2.1 การสกัดน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ	7
2.2.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบที่เป็นกรดไขมัน และสมบัติกายภาพ/เคมีของน้ำมันที่สกัดได้	9
2.3 ผลการทดลองและการอภิปราย	9
2.3.1 ค่าผลได้ของน้ำมัน	9
2.3.2 สมบัติทางกายภาพ/เคมีของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ	10
2.3.3 องค์ประกอบของกรดไขมันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ	11
2.4 สรุป	12
2.5 บรรณานุกรม	13
<b>บทที่ 3 การวิเคราะห์ลักษณะโพแทสเซียม บนซีไอไลต์โซเดียมวาย และการนำไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ</b>	15
3.1 บทนำ	15
3.2 การทดลอง	20
3.2.1 การสังเคราะห์ซีไอไลต์ NaY	20
3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	21
3.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะของซีไอไลต์ NaY ที่สังเคราะห์ได้ และตัวเร่งปฏิกิริยา K/NaY	21
3.2.4 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน	21
3.2.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีของผสมจากปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน	23
3.2.5.1 การประมาณการแปลงผันเบื้องต้นของปฏิกิริยาแทรนส์-เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดย TLC	23

3.2.5.2	การคำนวณหาปริมาณผลได้ไบโอดีเซลโดยแก๊สโครมาโตกราฟี	24
3.2.6	การศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	24
3.2.6.1	การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ	25
3.2.6.2	การทดสอบการหลุดออกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทดสอบปฏิกิริยา แทรนส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของกลีเซอรอลไตรอ็อกตะโนเอต	25
3.3	ผลการทดลองและการอภิปรายผล	27
3.3.1	การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา NaY และ K/NaY	27
3.3.1.1	XRD	27
3.3.1.2	การวิเคราะห์พื้นที่ผิว	28
3.3.1.3	อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	29
3.3.2	การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน	33
3.3.2.1	ผลของปริมาณการเติมโพแทสเซียม	33
3.3.2.2	ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาบน 12K/NaY	36
3.3.2.3	ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน	38
3.3.3	การศึกษาการถูกชะหลุดออกของตัวเร่งปฏิกิริยา	39
3.3.3.1	การทดสอบการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ	39
3.3.3.2	ปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของกลีเซอรอลไตรอ็อกตะโนเอต	40
3.4	สรุป	42
3.5	บรรณานุกรม	43
<b>บทที่ 4 การวิเคราะห์ลักษณะของโพแทสเซียมที่เติมลงบนซิลิกาจากแกลบข้าวและ ซีโอไลต์ NaY และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ</b>		46
4.1	บทนำ	46
4.2	การทดลอง	48
4.2.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	49
4.2.2	ปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของ น้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ	49
4.3	ผลการทดลองและการอภิปรายผล	50
4.3.1	ลักษณะของ RHS ที่เตรียมโดยทำให้เอิบชุ่มด้วย $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOK}$ และ $\text{CH}_3\text{COOK}$	50



	หน้า
4.3.2 ลักษณะของ NaY ที่ทำให้เอิบชุ่มด้วย $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOK}$ และ $\text{CH}_3\text{COOK}$	54
4.3.3 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ น้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำเพื่อผลิตไบโอดีเซล	59
4.4 สรุป	62
4.5 บรรณานุกรม	62
ประวัติผู้ร่วมวิจัย	64



# บทที่ 1

## บทนำ

วิกฤตด้านพลังงานกำลังเป็นปัญหาสำคัญของทุกประเทศในโลก รวมทั้งประเทศไทย เนื่องจากปริมาณของน้ำมันดิบจากฟอสซิลที่มีจำกัดและความต้องการในการใช้เพิ่มมากขึ้นทำให้ราคาของน้ำมันเชื้อเพลิงอย่างต่อเนื่อง ปัญหาดังกล่าวมีผลกับทุกฝ่าย มีผลทำให้ราคาสินค้าเพิ่มขึ้น มีผลต่อการขยายตัวทางเศรษฐกิจและการพัฒนาของประเทศ ปัจจุบันประเทศไทยยังไม่มีนโยบายที่ชัดเจนเกี่ยวกับการแก้ปัญหา แม้แต่การรณรงค์ให้ประชาชนตระหนักเกี่ยวกับการประหยัดพลังงาน ก็ยังไม่ได้กระทำกันอย่างจริงจัง การส่งเสริมอุตสาหกรรมรถยนต์ด้วยนโยบายรถคันแรกในปี พ.ศ. 2556 ก็มีผลทำให้ปริมาณรถยนต์เพิ่มขึ้นและทำให้ความต้องการใช้น้ำมันในประเทศเพิ่มขึ้นด้วย

แนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาวิกฤตด้านพลังงานในระยะยาว คือการหาพลังงานทดแทน หรือแหล่งพลังงานที่สามารถสร้างคืนใหม่ได้เร็ว เช่น การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันพืช หรือน้ำมันที่ใช้แล้ว การผลิตเอทานอลจากมันสำปะหลัง พืชอีกชนิดหนึ่งที่มีความสนใจในการผลิตไบโอดีเซล คือ สบู่ดำ ซึ่งมีชื่อเรียกหลายชื่อ เช่น Physic nut หรือ มะเยา (ภาษาอีสาน) มะหุ้งฮั่ว (ภาษาเหนือ) ซึ่งมีชื่อทางวิทยาศาสตร์ คือ *Jatropha Curcas* Linn. ซึ่งเมื่อนำผลของสบู่ดำไปทำการกะเทาะเอาเปลือกออก แล้วนำมาบีบและกรอง จะได้น้ำมันที่นำมาใช้ได้ทันทีกับ เครื่องยนต์ดีเซลหมุนช้า เช่น เครื่องสูบน้ำ รถไถนา รถแทรกเตอร์ และ รถอีแต๋น ในประเทศไทยมีการศึกษาเกี่ยวกับสบู่ดำกันมาก โดยส่วนใหญ่จะเน้นการศึกษาที่เกี่ยวข้องกับการผลิต ผลที่ทราบกันทั่วไปคือ เมล็ดที่ใช้สำหรับการหีบน้ำมันจะได้เมล็ดสบู่ดำประมาณ 1 กิโลกรัม/ต้น หรือคิดเป็นผลผลิตต่อไร่ก็ 800 กิโลกรัม (เมล็ด) ต่อ 1 ไร่ และเมื่อนำไปเข้าสู่กระบวนการสกัดเป็นน้ำมันออกมาก็พบว่าจะต้องใช้เมล็ดสบู่ดำ 4 กิโลกรัม จึงจะได้เป็นน้ำมันไบโอดีเซลออกมา 1 ลิตร แต่ข้อมูลที่ยังไม่มีการศึกษากันมากนัก คือการศึกษาเกี่ยวกับองค์ประกอบของน้ำมันที่หีบได้ และผลจากปัจจัยต่าง ๆ ในการผลิต ต่อองค์ประกอบของน้ำมัน เช่น ลักษณะพื้นที่ในการปลูก ผลจากปริมาณน้ำ เนื่องจากในช่วงแรก ๆ ที่ค่าน้ำมันเพิ่มขึ้นอย่างมาก จังหวัดนครราชสีมาและจังหวัดใกล้เคียงเริ่มมีการปลูกสบู่ดำ โดยมักมุ่งเน้นการเพิ่มปริมาณผลผลิต แต่ไม่ได้สนใจองค์ประกอบของน้ำมันที่ผลิตได้ ดังนั้นโครงการวิจัยนี้ จึงสนใจวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากเมล็ดสบู่ดำจากจังหวัดนครราชสีมา และเปรียบเทียบองค์ประกอบและสมบัติของน้ำมันที่ผลิตได้ กับน้ำมันดีเซลทั่วไป ซึ่งการทราบองค์ประกอบเป็นข้อมูลเบื้องต้นที่จะนำไปสู่การปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันเพื่อให้ใช้ได้กับเครื่องยนต์หลากหลายชนิดมากขึ้น

จากประเด็นเกี่ยวกับมลภาวะทางอากาศจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียม และการลดลงอย่างรวดเร็วของปิโตรเลียม ทำให้มีการพัฒนาเชื้อเพลิงทางเลือก ซึ่งไบโอดีเซลก็เป็นทางเลือกหนึ่งซึ่งผลิตได้จากแหล่งที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ เช่น จากน้ำมันพืช หรือไขมันสัตว์ โดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอส-เทอร์ิฟิเคชัน (transesterification) (Srivastava และ Prasad, 2000; Ma และ Hanna, 1999)

ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์ (triglycerides) กับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือสารละลายที่มีองค์ประกอบเป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl esters) ซึ่งเป็นไบโอดีเซล ผลิตภัณฑ์อื่นจากปฏิกิริยาได้แก่กลีเซอรอล (glycerol) (Ma และ Hanna, 1999; Meher และคณะ, 2006; Van Gerpen, 2005).

น้ำมันจากพืชหลายชนิด เช่น ปาล์ม ถั่วเหลือง ทานตะวัน มะพร้าว นำมาใช้ผลิตไบโอดีเซลได้โดยสมบัติหลายประการใกล้เคียงกัน ดังแสดงในตารางที่ 1.1 อย่างไรก็ตาม การใช้น้ำมันที่บริโภคได้อาจกระทบกับวัฏจักรของอาหาร เพราะความต้องการน้ำมันเหล่านั้นไปใช้ในการผลิตอาหาร มากกว่าการนำมาเป็นแหล่งผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ทำให้มีต้นทุนสูง จึงไม่น่าสนใจนัก ดังนั้น การนำน้ำมันจากพืชที่ไม่ใช่อาหาร เช่น จากเมล็ดสบู่ดำ มาเป็นแหล่งผลิตไบโอดีเซล จึงน่าสนใจมากกว่า

เมล็ดสบู่ดำไม่เหมาะกับการนำมาเป็นอาหารเนื่องจากมีสารพิษกลุ่มโพรโบลเอสเทอร์ (phorbol esters) ประมาณ 0.3 % ส่วนมากอยู่ในแกนของเมล็ด ซึ่งสามารถกำจัดออกได้ ทั้งนี้ เมื่อกำจัดสารพิษดังกล่าวออกแล้ว กากของเมล็ดสบู่ดำสามารถนำไปผลิตเป็นอาหารสัตว์ได้ เนื่องจากมีโปรตีนและแร่ธาตุหลายชนิดสูงเทียบเท่ากับถั่วเหลือง (Saetae และ Suntornsuk, 2010; Wakandigara และคณะ, 2013)

ตารางที่ 1.1 เปรียบเทียบสมบัติน้ำมันดีเซล ไบโอดีเซล และน้ำมันไบโอดีเซลจากพืชชนิดต่าง ๆ ที่รวบรวมโดย Blin และคณะ (2013)

แหล่งน้ำมัน	ความหนาแน่น kg/m <sup>3</sup> ที่ 15 °C	Kinematic viscosity (cS)	Cetane number	HHV (MJ/kg)	จุดวาบ ไฟ (°C)	Carbon residue (%wt)	ค่า ไอโอดีน (g <sub>2</sub> /g)	Pour point (°C)	ซัลเฟอร์ (wt%)
ดีเซล	820- 890	1.6-5.9	>50	>45.0	>61	<0.15	-	-	<1
ไบโอดีเซล	860- 900	3.5-5-0	>51	-	120	0.3	120	-	1
สบู่ดำ	940	34	39	38.8	225	-	82-98	-15	0.01
ปาล์ม	918	29	42	39.5	267	0.23	48-58		0.01
ถั่วเหลือง	914	34	38	39.6	254	0.25	128- 143	-12	0.01
ทานตะวัน	916	34-36	37	39.6	274	0.27	125- 140	-15	0.01

ต้นสบู่ดำเป็นไม้พุ่ม ที่ทนต่อความแห้งแล้งและเติบโตได้ดีในทวีปเอเชียและแอฟริกา สบู่ดำเป็นไม้โตเร็ว และมีเมล็ดที่ให้น้ำมันในปริมาณสูง ดังนั้น จึงน่าสนใจที่จะนำมาเป็นแหล่งน้ำมันในการผลิต

ไบโอดีเซล (Achten และคณะ, 2008) จังหวัดนครราชสีมาก็เป็นพื้นที่หนึ่งที่มีการปลูกสับปะรด ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่ศึกษาการจะนำน้ำมันจากเมล็ดสับปะรดในเขตจังหวัดนครราชสีมา มาผลิตไบโอดีเซล โดยศึกษาองค์ประกอบและสมบัติของน้ำมัน ก่อนที่จะนำมาเป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยทั่วไป ในการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ที่เป็นเบส เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่เป็นเมทิลเอสเทอร์สูง และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย แต่มีข้อเสียคือ มีการเกิดสบู่ และมีความลำบากในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมา เพราะต้องใช้ปริมาณมาก ในการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป ทำให้เกิดน้ำทิ้งปริมาณมาก (Narasimharao และคณะ, 2007) เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหานี้ จึงมีการสนใจที่จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ แทนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ มีคือสามารถแยกตัวเร่งออกมาจากสารผลิตภัณฑ์ทำได้ง่าย ทำให้ลดการผลิตสารที่เป็นมลพิษ และลดต้นทุนการผลิต (Serio และคณะ, 2008; Wallau และ Schuchardt, 1995) งานวิจัยนี้ จะศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ที่มีซีโอไลต์ภายในรูปไอออนโซเดียม (NaY) และวัสดุเมโซพอร์ MCM-41 เป็นตัวรองรับ สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสับปะรดในเขตจังหวัดนครราชสีมา วัสดุที่มีความพรุน ทั้งซีโอไลต์ NaY และ MCM-41 ได้รับความสนใจมากสำหรับการประยุกต์ในด้านการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง มีการกระจายของขนาดรูพรุนที่สม่ำเสมอ และมีความเป็นกรด-เบสที่สามารถดัดแปรได้ ความแรงของเบสของซีโอไลต์ NaY และ MCM-41 สามารถเพิ่มได้ โดยใส่โลหะหรือออกไซด์ของโลหะลงไป ในโครงสร้าง (Wallau และ Schuchardt, 1995; Corma และคณะ, 1998)

ในงานวิจัยนี้ มุ่งเน้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เป็นเบส สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสับปะรด โดยใช้ตัวรองรับ 2 ตัวได้แก่ซีโอไลต์ NaY และ MCM-41 ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ จากนั้นจะเติมเกลือโพแทสเซียมบนตัวรองรับเพื่อเพิ่มความเป็นเบสแล้ว นำไปให้ความร้อนเพื่อเปลี่ยนให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคหลายอย่าง ก่อนทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

งานในส่วนแรก จะเป็นการสกัดน้ำมันจากเมล็ดสับปะรดจากจังหวัดนครราชสีมา และวิเคราะห์องค์ประกอบ และสมบัติต่าง ๆ เปรียบเทียบกับที่มีรายงานในเอกสารอ้างอิง จากนั้นนำน้ำมันที่สกัดได้ไปศึกษาการผลิตไบโอดีเซล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมบนซีโอไลต์ NaY และ MCM-41 พร้อมกับการหาสถานะการทดลองที่เหมาะสม ก่อนทดสอบการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดมาทดลองใช้ซ้ำ

### 1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อสกัดน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำจากจังหวัดนครราชสีมา และวิเคราะห์องค์ประกอบ
2. เพื่อเตรียมและวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์โพแทสเซียมบนซีโอไลต์ด้วยสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ
3. เพื่อสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลโดยใช้น้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (transesterification) และเปรียบเทียบข้อมูลกับสมบัติของน้ำมันดีเซลจากวรรณกรรม

### 1.2 บรรณานุกรม

- Achten, W.M.J., Verchot, L., Franken, Y.J., Mathijs, E., Singh, V.P., Aerts, R. and Muys, B. (2008). *Jatropha bio-diesel production and use. Biomass & Bioenergy.* 32: 1063-1084.
- Artkla, S., Grisdanurak, N., Neramittagapong, S. and Wittayakun, J. (2008). Characterization and catalytic performance on transesterification of plam olein of potassium oxide supported on RH-MCM-41 from rice husk silica. *Suranaree Journal of Science and Technology.* 15(2), 133-138.
- Blin, J., Brunschwig, C., Chapuis, A., Changotade, O., Sidibe, S. S., Noumi, E. S., Girard, P. (2013) Characteristics of vegetable oils for use as fuel in stationary diesel engines—Towards specifications for a standard in West Africa, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 22, 580–597
- Corma, A., Iborra, S., Miquel, S. and Primo, J. (1998). Catalysts for the Production of Fine Chemicals. *Journal of Catalysis.* 173, 315–321
- Ma, F. and Hanna, M.A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology.* 70: 1–15
- Meher, L.C., Vidya, S.D. and Naik, S.N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 10:248–268.
- Narasimharao, K., Lee, A. and Wilson, K. (2007). Catalysts in production of biodiesel: A review. *Journal of Biobased materials and Bioenergy.* 1: 19-30.
- Saetae D, Suntornsuk W. (2010) Variation of phorbol ester contents in *Jatropha curcas* from different provinces in Thailand and the application of its seed cake for

- starter broiler diets. **American-Euroasian Journal of Agriculture and Environmental Sciences**. 8(5): 497-501.
- Serio, M.D., Tesser, R., Pengmei, L. and Santacesaria, E. (2008). Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**. 22, 207–217
- Srivastava, A. and Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 4:111–133.
- Van Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**. 86: 1097–1107.
- Wallau, M. and Schuchardt, U. (1995). Catalysis by metal containing zeolite. I: Basic sites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. 6 (4): 393-403.
- Wakandigara, A., Nhamo, L. R. M. and Kugara, J. (2013) **International Journal of Biochemistry Research & Review** 3(3): 146-161.
- Wittayakun, J., Khemthong, P., and Prayoonpokharach, S. (2008). Synthesis and characterization of zeolite NaY from rice husk silica. **Korean Journal of Chemical Engineering**. 25(4): 861-864.



## บทที่ 2

### การสกัดและการวิเคราะห์สมบัติน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำที่ปลูกในจังหวัดนครราชสีมา

#### 2.1 บทนำ

สบู่ดำเป็นไม้พุ่มที่ทนต่อความแห้งแล้ง ปลูกได้ทั้งในอเมริกากลาง อเมริกาใต้ เอเชียตะวันออกเฉียงใต้ อินเดีย และแอฟริกา ในประเทศไทยปลูกได้แทบทุกบริเวณ โดยเฉพาะภาคตะวันออกเฉียงเหนือ เมล็ดของสบู่ดำมีน้ำมันซึ่งสามารถนำมาเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลได้ (Giibitz และคณะ, 1999; Augustus และคณะ, 2002)

น้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำมีศักยภาพในการนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิง เพื่อทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผลิตจากปิโตรเลียม เนื่องจากน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำไม่ใช้น้ำมันสำหรับการบริโภค จึงเป็นที่สนใจมากกว่าน้ำมันที่บริโภคได้ เช่น น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันปาล์ม มีรายงานว่าน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำอาจนำมาใช้ได้โดยตรงกับเครื่องยนต์ดีเซลสำหรับการเกษตร (Agarwal และ Agarwal, 2007). อย่างไรก็ตาม ในการนำมาใช้โดยตรง มีการเกิดเป็นคาร์บอนเกาะติดบนเครื่องยนต์ และมีการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ เนื่องจากน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำมีความหนืดสูงทำให้ลดอายุการใช้งานของเครื่องยนต์มีหลายวิธีที่จะลดความหนืดของน้ำมัน เช่น การนำมาบำบัดก่อน การนำไปผสมกับน้ำมันอื่น หรือการทำโมเลกุลให้สั้นลง หรือการนำมาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกว่าปฏิกิริยา-ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Pramanik, 2003) เพื่อเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ หรือที่รู้จักกันทั่วไปว่าไบโอดีเซล

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มีประสิทธิภาพในการลดความหนืดของน้ำมัน เพราะปฏิกิริยาเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมัน ให้เป็นอัลคิลเอสเทอร์ (Srivastava และ Prasad, 2000). Foidl และคณะ (1996) ได้ใช้น้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซล และมักจะใช้เมทานอลและเอทานอลเป็นสารตั้งต้น และใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำและที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแสดงสมบัติและองค์ประกอบที่เป็นไปตามมาตรฐานของ American Society for Testing and Materials (ASTM) และ European (EN) Standard คุณภาพของเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำเป็นไปตามมาตรฐานของอเมริกัน เยอรมัน และยุโรป (Achten และคณะ, 2008)

การสกัดน้ำมันมี 2 วิธี ได้แก่ การสกัดโดยแรงกล และการสกัดทางเคมี ตัวอย่างการสกัดโดยแรงกล คือการหีบ โดยการบีบอัดเมล็ดจนน้ำมันไหลออกมา การสกัดโดยแรงกลมีข้อจำกัด คือมีการสูญเสียน้ำมัน เนื่องจากความร้อนและความดันที่เกิดขึ้นจากกระบวนการ ซึ่งอาจทำให้ได้ปริมาณน้ำมันน้อย และความร้อนที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเครื่องมือเสื่อมสภาพได้เร็ว (Adriaans, www,



2006) ส่วนการสกัดทางเคมีเป็นการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น นอร์มัลเฮกเซน และปิโตรเลียมอีเทอร์ มีประสิทธิภาพมากกว่าการสกัดด้วยแรงกล เพราะปริมาณผลได้ของน้ำมันมากกว่า (Achten และคณะ, 2008; El Kinawy, 2009) การสกัดด้วยตัวทำละลายขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ชนิดของตัวทำละลาย ขนาดอนุภาคของสิ่งที่สกัด อัตราส่วนระหว่างน้ำมันกับสิ่งที่ต้องการสกัด เวลาและอุณหภูมิของการสกัด (Sayyar และคณะ, 2009; El Kinawy, 2009) ปริมาณน้ำมัน จากเมล็ดสบู่ดำ ในหน่วยของเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อยู่ในช่วงประมาณ 30 ถึง 50% และปริมาณน้ำมัน จากแกนในเมล็ด อยู่ในช่วงประมาณ 45 ถึง 60% (Pramanik, 2003) ในงานนี้ ใช้วิธีการสกัดน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำด้วยตัวทำละลาย โดยใช้ นอร์มัลเฮกเซนและปิโตรเลียมอีเทอร์

มีการรายงานเกี่ยวกับ องค์ประกอบของกรดไขมันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำในเอกสารอ้างอิง (Achten และคณะ, 2008) โดยมีกรดไขมัน 2 ชนิด เป็นองค์ประกอบหลัก ได้แก่ กรดไขมันอิ่มตัว และ กรดไขมันไม่อิ่มตัว ในการเขียน จะใช้สัญลักษณ์  $C_n:x$  เพื่อแสดง ชนิดของโมเลกุลกรดไขมันที่ต่างกัน โดย  $n$  แสดงจำนวนอะตอมของคาร์บอน และ  $x$  แสดงจำนวนพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนโมเลกุลของกรด ตัวอย่างเช่น  $C_{18}:2$  คือกรดไขมันที่มีอะตอมคาร์บอน 18 อะตอม และในโมเลกุลมีพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอน จำนวน 2 พันธะ น้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำมีกรดไขมันไม่อิ่มตัว เป็นองค์ประกอบประมาณ 75% หรือมากกว่า โดยองค์ประกอบหลักได้แก่ กรดโอเลอิก (oleic acid) ซึ่งมีสัญลักษณ์คือ  $C_{18}:1$  และกรดลิโนเลอิก (linoleic acid) ซึ่งมีสัญลักษณ์คือ  $C_{18}:2$  ในส่วนของกรดไขมันอิ่มตัวประกอบด้วยตัวหลักคือ กรดปาล์มิติก (palmitic acid) ซึ่งมีสัญลักษณ์คือ  $C_{16}:0$  และกรดสเตียริก (stearic acid) ซึ่งมีสัญลักษณ์คือ  $C_{18}:0$  นอกจากนี้ ยังมีกรดไขมันอื่น ๆ อีกเล็กน้อย ได้แก่ กรดมิริสติก (myristic acid) ซึ่งมีสัญลักษณ์คือ  $C_{14}:0$  กรดปาล์มิโตเลอิก (palmitoleic acid) ซึ่งมีสัญลักษณ์คือ  $C_{16}:1$  กรดลิโนเลอิก (linoleic acid) ซึ่งมีสัญลักษณ์คือ  $C_{18}:3$  กรดอะราคิติก (arachidic acid) ซึ่งมีสัญลักษณ์คือ  $C_{20}:0$  กรดเออิคิเซนอิก (eicosenoic acid) ซึ่งมีสัญลักษณ์คือ  $C_{20}:1$  กรดเออิคิซาดีอิก (eicosadienoic acid) ซึ่งมีสัญลักษณ์คือ  $C_{20}:2$  และกรดเบเฮนิก (behenic acid) ซึ่งมีสัญลักษณ์คือ  $C_{22}:0$  องค์ประกอบของกรดไขมันอาจแปรไปตามลักษณะของดิน และสภาพอากาศ

สมบัติของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำดิบ อาจแปรตามถิ่นกำเนิด ซึ่งจะมีผลต่อการผลิตไบโอดีเซล ดังนั้น จึงจำเป็นต้องวิเคราะห์ลักษณะของน้ำมันดิบ ก่อนการนำไปใช้ในกระบวนการผลิต ที่ใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน

## 2.2 การทดลอง

### 2.2.1 การสกัดน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ

เมล็ดสบู่ดำที่ใช้การงานวิจัยนี้ มีสองส่วน ส่วนแรกซื้อจากชาวไร่ในอำเภอโชคชัย จังหวัด



นครราชสีมา และส่วนที่สอง จากความอนุเคราะห์ของศูนย์วิจัยพันธุ์พืชนครราชสีมา อำเภอสีคิ้ว จังหวัดนครราชสีมา ก่อนการสกัด ได้นำเมล็ดสบู่ดำมาล้างและอบที่อุณหภูมิ 105 °C นาน 4 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง และบดด้วยเครื่องบด (Waring Commercial, Model 32BL79, USA) การสกัดน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำที่บดแล้ว ทำ 3 วิธี วิธีแรกคือการนำเมล็ดสบู่ดำไปแช่ในตัวทำละลาย วิธีที่สองคือการใช้ตัวทำละลายร่วมกับใช้การคนตลอดเวลา และวิธีที่สามคือวิธีซ็อกเล็ต (soxhlet method)

ในวิธีการแช่ในตัวทำละลาย ใช้เมล็ดสบู่ดำที่บดแล้ว 100 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 1 ลิตร และเติมนอร์มัลเฮกเซน ( $C_6H_{14}$ , AR grade, LAB-SCAN) ปริมาตร 400 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง และใช้เพียงการคนด้วยแท่งแก้วคน ทุก ๆ 20 นาที เมื่อแช่ครบตามเวลาแล้ว นำไปกรองเมล็ดสบู่ดำออกด้วยกระดาษกรอง (Whatman no. 1) ที่อยู่บนกรวยกรองแบบบุชเนอร์ (Buchner funnel) กำจัดความชื้นที่มีอยู่ในของเหลวที่กรองได้ด้วยแอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟต ( $Na_2SO_4$ , AR grade, Carlo Erba) และรินของเหลวที่ได้ลงในขวดก้นกลม ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ที่ทราบน้ำหนัก เพื่อกำจัดนอร์มัลเฮกเซนที่เหลือออก ด้วยเครื่องระเหยแบบมีการหมุน (rotary evaporator, BUCHI, Rotavapor R-114) จะได้น้ำมันใสสีออกเหลือง จากนั้นนำขวดที่มีน้ำมันอยู่ไปชั่ง เพื่อหาปริมาณน้ำมันที่ได้จากการสกัด โดยคำนวณเปอร์เซ็นต์ผลได้ของน้ำมัน (oil yield) ตามสมการที่ 1

$$\text{ผลได้น้ำมัน (\%w/w)} = \frac{\text{น้ำหนักของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ (g)}}{\text{น้ำหนักของเมล็ดสบู่ดำที่บดแล้ว (g)}} \times 100 \quad (1)$$

ในวิธีที่มีการคน นำเมล็ดสบู่ดำที่บดละเอียดแล้ว 20 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 1 ลิตร และเติมปิโตรเลียมอีเทอร์อ่อน (40-60 °C, J.T. Beaker) ลงไป 0.5 ลิตร ปิดปากขวดเพื่อป้องกันการระเหย แล้วคนของผสมด้วยเครื่องคนแม่เหล็ก (VELP SCIENTIFICA, ARE) ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เมื่อครบตามเวลาแล้ว นำไปกรองเมล็ดสบู่ดำออกด้วยกระดาษกรอง (Whatman no. 1) ที่อยู่บนกรวยกรองแบบบุชเนอร์ กำจัดความชื้นที่มีอยู่ในของเหลวที่กรองได้ด้วยแอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟต และรินของเหลวที่ได้ลงในขวดก้นกลม ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ที่ทราบน้ำหนัก เพื่อกำจัดตัวทำละลายที่เหลือออก ด้วยเครื่องระเหยแบบมีการหมุน จะได้น้ำมันใสสีออกเหลือง จากนั้นนำขวดที่มีน้ำมันอยู่ไปชั่ง เพื่อหาปริมาณน้ำมันที่ได้จากการสกัด โดยคำนวณเปอร์เซ็นต์ผลได้ของน้ำมัน ตามสมการที่ 1

วิธีการซ็อกเล็ต นำเมล็ดสบู่ดำที่บดแล้ว 20 กรัม ไปใส่ในทิมเบล (thimble) ซึ่งอยู่ในอุปกรณ์การสกัดแบบซ็อกเล็ต ใช้เวลาการสกัด 8 ชั่วโมง โดยใช้ปิโตรเลียมอีเทอร์อ่อน ในปริมาตร 0.5 ลิตร

เป็นตัวทำละลาย อุณหภูมิในกระบวนการสกัด คือ  $70 \pm 10$  °C หลังจากครบ 8 ชั่วโมง รินของเหลวที่สกัดได้ ลงในขวดก้นกลม ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ที่ทราบน้ำหนัก และกำจัดตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยแบบมีการหมุน จากนั้นนำน้ำมันสีเหลืองที่ได้ไปชั่งหาน้ำหนัก และคำนวณผลได้น้ำมัน จากสมการที่ 1 น้ำมันที่สกัดได้จากเมล็ดสบู่ดำจากอำเภอโชคชัย จะแทนด้วยสัญลักษณ์ JSO1 ส่วนน้ำมันที่ได้จากเมล็ดสบู่ดำจากอำเภอสีคิ้วจะแทนด้วยสัญลักษณ์ JSO2

2.2.2 การวิเคราะห์หาค่าประกอบที่เป็นกรดไขมัน และสมบัติกายภาพ/เคมีของน้ำมันที่สกัดได้

น้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ JSO1 และ JSO2 ถูกส่งไปวิเคราะห์สมบัติกายภาพ/เคมี กลุ่มบริการอุตสาหกรรม สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) องค์ประกอบของกรดไขมัน หาจากวิธีการขององค์การวิเคราะห์เคมี (Association of Official Analytical Chemists, AOAC) ตามวิธีหมายเลข 969.33, 2005 สมบัติกายภาพ/เคมี ได้แก่ ค่าไอโอดีน (iodine value) ค่ากรดไขมันอิสระ (free fatty acid value, peroxide value) ค่าวาบไฟ (saponification value) สารไม่ติดไฟ (unsaponifiable matter) ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) ดัชนีหักเหของแสง (refractive index) และความหนืด (viscosity) ใช้วิธีการวิเคราะห์ตามมาตรฐานอุตสาหกรรมไทย (Thai Industrial Standards) ตามวิธีหมายเลข 44-2516

## 2.3 ผลการทดลองและการอภิปราย

### 2.3.1 ค่าผลได้ของน้ำมัน

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าผลได้ของน้ำมันจากการสกัดทั้ง 3 วิธี ปริมาณผลได้อยู่ในช่วง 25-35 % ซึ่งเหมือนกับที่มีรายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง (Jindal และคณะ, 2010) โดยค่าผลได้น้ำมันจากการสกัดแบบซ็อกเล็ตมีค่ามากกว่าจากวิธีการอื่นเล็กน้อย แต่ใช้เวลานานกว่าวิธีการแช่ถึง 5 ชั่วโมง เพื่อเป็นการประหยัดพลังงาน ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้การสกัดโดยการแช่ในตัวทำละลาย

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าผลได้ของน้ำมันจากการสกัดทั้ง 3 วิธี

วิธีการสกัด	ผลได้น้ำมัน (%w/w)	
	JSO1	JSO2
วิธีการแช่	29.74	25.90
วิธีการคน	32.71	-
วิธีซ็อกเล็ต method	34.62	-

อนึ่งการสกัดในการทดลองนี้ เป็นการเปรียบเทียบวิธีการสกัด เพื่อหาวิธีที่สะดวก และให้ผลดี ไม่ได้มีการควบคุมตัวแปร ดังนั้น จึงมีข้อเสนอแนะให้เปรียบเทียบ ตัวแปรที่เกี่ยวข้อง เช่น อุณหภูมิ และเวลา

### 2.3.2 สมบัติทางกายภาพ/เคมีของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ

ตารางที่ 2.2 แสดงลักษณะทางกายภาพ/เคมีของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ ค่าต่าง ๆ ที่ได้ ไม่แตกต่างจากข้อมูลในเอกสารอ้างอิง จาก Achten และคณะ (2008) จากน้ำมันสบู่ดำในประเทศไทยจาก Emil และคณะ (2010) ค่ากรด (acid value) เป็นการบอกปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมัน ค่ากรดเป็นตัวบอกระดับการแตกตัวของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันหรือไขมัน เพื่อเปลี่ยนเป็นกรดไขมันอิสระ น้ำมัน JSO1 มีค่ากรดประมาณ 2 เท่าของน้ำมัน JSO2 เมื่อเปลี่ยนค่ากรดไปเป็นปริมาณกรดไขมันอิสระ จะมีค่าเท่ากับ 2.06 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สำหรับ JSO1 และ 0.92 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สำหรับ JSO2 ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช หรือไขมันสัตว์ โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไขมันหรือน้ำมันนั้นควรมีกรดไขมันอิสระน้อยกว่า 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อจะทำให้ได้ผลได้ของไบโอดีเซลสูง กรดไขมันอิสระสามารถทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเบสเพื่อเกิดเป็นสบู่ และทำให้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง สบู่ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะทำให้เกิดความลำบากในการแยกของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล

ตารางที่ 2.2 ลักษณะทางกายภาพและเคมีของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ เทียบกับค่าจากเอกสารอ้างอิง (a: Achten และคณะ, 2008; b: Emil และคณะ, 2010)

สมบัติ	JSO1	JSO2	จากเอกสารอ้างอิง	
			a	b
ค่ากรด (มิลลิกรัม KOH/กรัมของตัวอย่าง)	4.11	1.83	0.92–6.16	-
กรดไขมันอิสระ (wt%)	2.06	0.92	0.18–3.40	1.69
ค่าไอโอดีน ( (กรัม I <sub>2</sub> / 100 กรัม ของตัวอย่าง)	59.60	60.50	92–112	92.5
Saponification value (มิลลิกรัม KOH/กรัม ของตัวอย่าง)	189.77	187.58	102.9–209.0	216
Unsaponifiable matter (wt%)	0.38	0.34	0.79–3.80	-
ความหนืดที่ 30°C (centistokes)	38.47	32.84	37.00–54.80	39.2
ความถ่วงจำเพาะที่ 20°C	0.91	0.91	0.860–0.933	0.90
ดัชนีหักเหที่ 20°C	1.47	1.47	-	-

เนื่องจากค่ากรดไขมันอิสระที่ได้จากน้ำมันสบู่ดำมีค่าน้อย ดังนั้นในส่วนการศึกษา ปฏิกริยาแทรนเอสเทอร์ฟิเคชันของงานวิจัยนี้ จะนำน้ำมันสบู่ดำไปศึกษาโดยไม่มีการกำจัดกรดไขมันอิสระออกก่อน ค่ากรดไขมันอิสระอาจเพิ่มขึ้นได้สำหรับน้ำมันที่เก็บไม่ดี เนื่องจากความชื้นที่สัมผัสกับน้ำมันจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับไตรกลีเซอไรด์

ค่าไอโอดีน เป็นค่าที่เกี่ยวข้องกับปริมาณของความไม่อิ่มตัวของไขมันและน้ำมัน ถ้าค่าไอโอดีนของไขมันหรือน้ำมันมีค่ามาก แสดงว่ามีจำนวนของพันธะคู่ในโมเลกุลมาก และโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของกลีเซอไรด์ในน้ำมันก็มากด้วย ปฏิกริยาดังกล่าวสามารถสร้างปัญหากับเครื่องยนต์ได้ คือทำให้เครื่องหยุดทำงาน เพราะเกิดการจับของสารเหนียวที่เกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันดังกล่าว (Emil และคณะ, 2009) ค่าไอโอดีนของน้ำมัน JSO1 และ JSO2 มีค่าเท่ากับ 59.60 และ 60.50 กรัมของ  $I_2/100$  กรัมของน้ำมัน ตามลำดับ ค่าไอโอดีนทั้งสองค่า ยังต่ำกว่าค่ามาตรฐานที่กำหนดไว้ คือ 120 สำหรับ EN14214 specification (Knothe, 2003) น้ำมันที่มีค่าไอโอดีนในช่วง 50-100 สามารถนำมาใช้ได้โดยตรงกับเครื่องยนต์ดีเซลที่ยังไม่ได้ผ่านการดัดแปลง (Calais และ Clark, www, 2006) อย่างไรก็ตาม อายุการใช้งานของเครื่องยนต์ รวมถึงตัวปั๊มเชื้อเพลิง และหัวฉีด อาจลดลง (Verma และ Gaur, 2009).

ค่า Saponification values ของน้ำมัน JSO1 และ JSO2 เท่ากับ 189.77 และ 187.58 มิลลิกรัม KOH/กรัมของน้ำมัน ตามลำดับ น้ำมันทั้งสองมีค่า unsaponifiable matter น้อยกว่า 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่า saponification value ที่สูงและ unsaponifiable matter ที่ต่ำในน้ำมันเป็นตัวที่บ่งบอกว่าน้ำมันนั้นมีไตรกลีเซอไรด์แบบทั่วไป (Akintoya, 2004) และสามารถนำน้ำมันนั้นมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล ความหนืดของน้ำมัน JSO1 มีค่าสูงกว่าความหนืดของน้ำมัน JSO2 เล็กน้อย น้ำมันทั้งสองมีค่าความถ่วงจำเพาะและดัชนีหักเหของแสงที่ไม่แตกต่างกัน สมบัติทางกายภาพ/เคมีของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำดิบจากงานวิจัยนี้ ไม่แตกต่างจากค่าของน้ำมันที่รายงานในเอกสารอ้างอิง (Achten และคณะ, 2008; Emil และคณะ, 2010; Akintayo, 2004)

### 2.3.3 องค์ประกอบของกรดไขมันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ

ตารางที่ 2.3 แสดงองค์ประกอบของกรดไขมันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ น้ำมันทั้งสองมีองค์ประกอบของกรดไขมันที่ไม่แตกต่างกัน โดยองค์ประกอบหลักของกรดไขมันไม่อิ่มตัว ได้แก่ กรดโอเลอิก (C18:1) และกรดลิโนลิก (C18:2) กรดแอลฟาไลโนเลนิก ( $\alpha$ -Linolenic acid, C18:3) องค์ประกอบที่เป็นกรดไขมันอิ่มตัว รวมกันทุกตัวน้อยกว่า 23 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ประกอบด้วย กรดปาล์มิติก (C16:0) กรดสเตียริก (C18:0) กรดอะราคิก (C20:0) และกรดเฮปตะเดคาโนอิก (Heptadecanoic acid, C17:0) องค์ประกอบดังกล่าว สอดคล้องกับที่รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง (Emil และคณะ, 2010) ความแตกต่างเล็กน้อยของปริมาณกรดไขมัน อาจมาจากความแตกต่างใน

สภาวะอากาศของแหล่งปลูก ความแตกต่างของดิน และความหลากหลายของเมล็ด (Achlen และคณะ, 2008)

อย่างไรก็ตาม การสกัดทั้ง 3 แบบ ที่ได้กล่าวมานั้น มีการใช้สภาวะที่ต่างกัน เนื่องจากเป็นเงื่อนไขของแต่ละวิธี ทำให้การเปรียบเทียบผลได้ยาก ดังนั้น หากต้องการเปรียบเทียบผลของปัจจัย เช่น อุณหภูมิ ก็ควรควบคุมอุณหภูมิของทุกวิธีให้เท่ากัน

**ตารางที่ 2.3** องค์ประกอบของกรดไขมันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ เทียบกับข้อมูลในประเทศไทย จาก Emil และคณะ (2010)

กรดไขมัน	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก		
	JSO1	JSO2	จาก Emil และคณะ, 2010
<b>อิ่มตัว</b>			
กรดปาล์มิติก (C16:0)	15.20	15.00	13.2
กรดเฮปตะเดคะโนอิก (C17:0)	0.10	0.10	0.1
กรดสเตียริก (C18:0)	6.80	6.00	7.7
กรดอะลาคิติก (C20:0)	0.20	0.20	0.3
<b>รวม</b>	<b>22.3</b>	<b>21.3</b>	<b>21.5</b>
<b>ไม่อิ่มตัว</b>			
กรดปาล์มิโตลีนิก (C16:1)	0.70	0.90	0.6
กรดโอเลอิก (C18:1)	44.60	40.90	48.8
กรดลิโนเลอิก (C18:2)	32.20	36.70	28.8
กรดแอลฟาไลโนเลนิก(C18:3)	0.20	0.20	0.1
<b>รวม</b>	<b>77.7</b>	<b>78.7</b>	<b>77.3</b>

## 2.4 สรุป

งานในส่วนนี้คือการสกัดน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำจากอำเภอโชคชัยและอำเภอสีคิ้ว ใช้วิธีเชิงเคมี 3 วิธี คือการแช่เมล็ดที่บดแล้วในเฮกเซนเทียบ การสกัดด้วยตัวทำละลายและการสกัดด้วยวิธีซ็อกเก็ต การแช่เมล็ดที่บดแล้วในเฮกเซนจะให้ปริมาณผลได้น้ำมันน้อยกว่าวิธีซ็อกเก็ตเล็กน้อย แต่ใช้เวลาในการสกัดน้อยกว่า น้ำมันที่สกัดได้จากเมล็ดทั้งสองแหล่งมี องค์ประกอบของกรดไขมัน ไม่แตกต่างกัน กล่าวคือ มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวมากกว่า 77 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยตัวหลักได้แก่ กรดโอเลอิกและกรดลิโนลิก นอกจากนี้ยังมีกรดไขมันอิ่มตัวมากกว่า 21 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยตัวหลักได้แก่กรด

ปาล์มติด ผลการวิเคราะห์ลักษณะและสมบัติทางเคมีและกายภาพของน้ำมัน พบว่าน้ำมันจากเมล็ด  
สบู่ดำ ศักยภาพสูงที่จะใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาแทรนเอสเทอริฟิเคชัน

## 2.5 บรรณานุกรม

- Achten, W.M.J., Verchot, L., Franken, Y.J., Mathijs, E., Singh, V.P., Aerts R. and Muys B. (2008). *Jatropha* bio-diesel production and use. **Biomass & Bioenergy**. 32: 1063-1084.
- Adriaana, T. (2006). **Suitability of solvent extraction for *jatropha curcas***. [Online]. Available: <http://www.fact-foundation.com/en/FACT/Publications>
- Agarwal, D. and Agarwal, A.K. (2007). Performance and emissions characteristics of *Jatropha* oil (preheated and blends) in a direct injection compression ignition engine. **Applied Thermal Engineering**. 27: 2314-2323
- Akintayo, E.T. (2004). Characteristics and composition of *Parkia biglobbosa* and *Jatropha curcas* oils and cakes. **Bioresource Technology**. 92(3):307-310.
- Augustus, G.D.P.S., Jayabalan, M. and Deiler, G.J. (2002). Evaluation and bioinduction of energy components of *Jatropha curcas*. **Biomass and Biotechnology**. 23:161-164
- Calais, P. and Clark Tony, AR. (2006). **Waste Vegetable Oil As A Diesel Replacement Fuel**. [Online]. Available: <http://www.shortcircuit.com.au/warfa/paper/paper.htm>
- El Kinawy, O. S. (2009). Technological Aspects of *Jatropha* Oil Extraction. **Energy Sources, Part A**. 31: 1089-1098.
- Emil, A., Yaakob, Z., Kamarudin, S. K., Ismail, M. and Salimon, J. (2009). Characteristic and Composition of *Jatropha Curcas* Oil Seed from Malaysia and its Potential as Biodiesel Feedstock. **European Journal of Scientific Research**. 29(3): 396-403.
- Emil, A., Yaakob, Z., Satheesh Kumar, M.N., Jahim, J. M. and Salimon, J. (2010). Comparative Evaluation of Physicochemical Properties of *Jatropha* Seed Oil from Malaysia, Indonesia and Thailand. **Journal of the American Oil Chemists Society**. 87(6): 689-695.

- Foidl, N., Foidl, G., Sanchez, M., Mittelbach, M. and Hackel, S. (1996). *Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua. **Bioresource Technology**. 58:77-82.
- Giibitz, G.M., Mittelbach, M. and Trabi, M. (1999). Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L. **Bioresource Technology**. 67: 73–82.
- Heller, J. (1996). **Physic nut. *Jatropha curcas* L.** Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. 1. Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben, Germany and International Plant Genetic Resources Institute, Rome, Italy. [Online]. Available: <http://www.bio-nica.info/biblioteca/Heller1996Jatropha.pdf>
- Jindal, S., Nandwana P. B., and Rathore, S.N. (2010). Comparative Evaluation of Combustion, Performance, and Emissions of *Jatropha* Methyl Ester and Karanj Methyl Ester in a Direct Injection Diesel Engine. **Energy & Fuels**. 24(3): 1565-1572
- Knothe, G. (2003). Analyzing biodiesel: standards and other methods. **Journal of the American Oil Chemists Society**. 83: 823-833.
- Pramanik, K. (2003). Properties and use of *jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. **Renewable Energy**. 28: 239-248.
- Sayyar, S., Abidin, Z. Z., Yunus, R. and Muhammad, A. (2009). Extraction of Oil from *Jatropha* Seeds-Optimization and Kinetics. **American Journal of Applied Sciences**. 6(7): 1390-1395.
- Srivastava, A. and Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 4:111–133.
- Verma, K.C. and Gaur, A.K. *Jatropha curcas* L.: Substitute for Conventional Energy. **World Journal of Agricultural Sciences**. 5(5): 552-556.

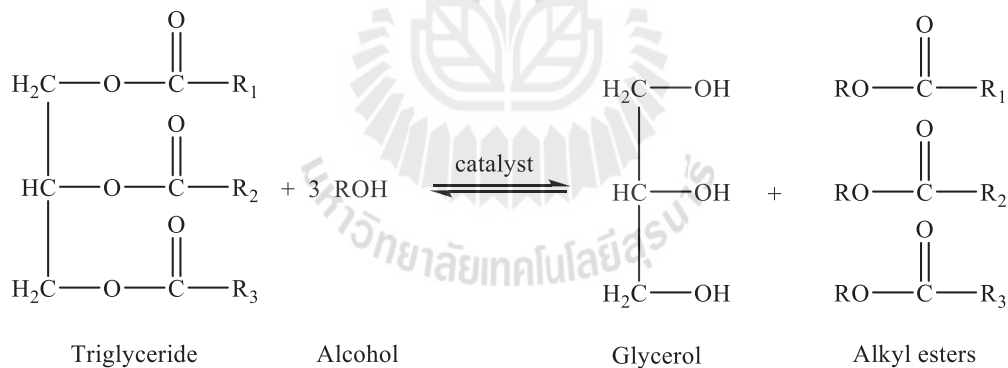


### บทที่ 3

## การวิเคราะห์ลักษณะโพลีเอสเตอร์ บินซีโอไลต์โซเดียมวาย และการนำไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ

### 3.1 บทนำ

ไบโอดีเซล เป็นเชื้อเพลิงทางเลือกที่ได้รับความสนใจมาก เนื่องจาก ผลิตได้จากแหล่งที่ไม่มีวันหมด เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เป็นพิษ และย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ระหว่างการเผาไหม้ ไบโอดีเซลปล่อยแก๊ส เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจนออกไซด์ อนุภาคไฮโดรคาร์บอน ออกมาน้อยกว่า (Srivastava และ Prasad, 2000; Ma และ Hanna, 1999; Demirbas, 2007) ไบโอดีเซล สามารถผลิตได้จากแหล่งที่ไม่มีวันหมด (renewable sources) เช่น น้ำมันพืช ไขมันจากสัตว์ และ น้ำมันที่ใช้แล้วจากการทำอาหาร โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (SrivastavaและPrasad, 2000; MaและHanna, 1999) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification) หรืออัลกอฮอล์ไลซิส (alcoholysis) เป็นปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมัน และ อัลกอฮอล์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Scheme 3.1). The ผลผลิตจากปฏิกิริยาคือ อัลคิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) และกลีเซอรอล (Meher และคณะ, 2006)



แผนภาพที่ 3.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับการผลิตไบโอดีเซล

ในภาพรวม เชื่อกันว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันประกอบด้วยปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ที่เกิดต่อกันเป็นลำดับ 3 ปฏิกิริยา ดังแสดงในสมการที่ 3.1-3.3 (Gerpen, 2005; Demirbas, 2007) ขั้นตอนแรกคือ การแปลงพันธะของไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นไดกลีเซอไรด์ ซึ่งจะถูกละลายต่อไปเป็นโมโนกลีเซอไรด์ และในขั้นสุดท้ายโมโนกลีเซอไรด์ จะถูกเปลี่ยนเป็นกลีเซอรอล แต่ละขั้นจะมีการผลิตเมทิลเอสเทอร์หนึ่งโมเลกุล





ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญในการผลิตไบโอดีเซล เราอาจแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็น 2 กลุ่ม ตามสถานะของสาร แบบแรกคือ แบบเอกพันธ์เมื่อใช้สารละลายของกรดหรือเบส และแบบวิวิธพันธุ์ เมื่อใช้ของแข็งที่เป็นกรดหรือเบส (Narasimharao และคณะ, 2007; Marchetti, 2007) ตัวอย่างของ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็นกรด คือกรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) กรดฟอสฟोरิก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และกรดซัลโฟนิกอินทรีย์ ( $\text{RS}(=\text{O})_2\text{-OH}$  เมื่อ R คือหมู่อัลคิลหรือหมู่เอริล) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด จะช้ากว่าปฏิกิริยาที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดคือ ปฏิกิริยาอาจเกิดได้โดยใช้ น้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระและน้ำผสมอยู่ในปริมาณสูง

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็นเบสที่ใช้กันทั่วไป คือโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ทั้งสองตัวมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีแต่ต้องใช้น้ำปริมาณมากในการล้างกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดน้ำทิ้งปริมาณมาก ดังนั้น จึงมีการสนใจศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เป็นเบส เนื่องจากการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซลที่เป็นผลิตภัณฑ์ ทำได้ง่ายและ ไม่ต้องใช้น้ำในการล้าง (Narasimharao และคณะ, 2007; Marchetti, 2007)

ในบั้นนี้ ไบโอดีเซลจะถูกผลิตจากน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เป็นเบส ที่ประกอบด้วยโพแทสเซียมที่อยู่บนตัวรองรับ ซีโอไลต์ NaY ซึ่งเป็นวัสดุอะลูมิเนียมซิลิเกต (aluminosilicate) ที่มีโครงสร้างแบบฟูจาไซต์ (faujasite, FAU) สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ K/NaY

ซีโอไลต์ได้รับความสนใจในการนำมาใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง และมีความสามารถในการเลือกรูปร่างของสารที่เฉพาะเจาะจง โครงสร้างมีซโพร์ของซีโอไลต์มีความเสถียรและไม่เปลี่ยนแปลงภายใต้สภาวะที่รุนแรง นักวิจัยจำนวนมาก ได้ศึกษาซีโอไลต์ในการเป็นวัสดุรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Suppes และคณะ, 2004; Xie และคณะ, 2007; Noiroj และคณะ, 2009) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดอินทรีย์กับอัลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด (Chung และ Park, 2009).

Suppes และคณะ (2004) ได้ศึกษาซีโอไลต์ NaX ซึ่งก็เป็นโครงสร้างชนิด FAU เช่นกัน โดยเปรียบเทียบซีโอไลต์ ที่แลกเปลี่ยนด้วยไอออนโพแทสเซียม และซีเซียม กับตัวเร่งปฏิกิริยา

$\text{NaO}_x/\text{NaX}$  ที่ได้จากเตรียมโดยการทำให้ซีโอไลต์  $\text{NaX}$  เอ็บซุ่มด้วยสารละลายของโซเดียมอะซิเตต ( $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ) หรือโซเดียมเอไซด์ ( $\text{NaN}_3$ ) และแคลไซน์ที่  $500^\circ\text{C}$  สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองที่  $60^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าซีโอไลต์  $\text{NaX}$  ที่แลกเปลี่ยนด้วยไอออนโปแตสเซียมและซีเซียมให้ปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ (methyl ester yield) เท่ากับ 10.3 เปอร์เซ็นต์ และ 7.3 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ปริมาณผลได้ดังกล่าว ต่ำกว่าที่ได้จาก  $\text{NaO}_x/\text{NaX}$  ที่ให้ค่าปริมาณผลได้มากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้น วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลกระทบต่อ ปริมาณผลได้ ของเมทิลเอสเทอร์ ปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ที่สูงกว่านี้ ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เตรียมโด วิธีการทำให้เอ็บซุ่มเพราะสปีชีส์ของโซเดียมออกไซด์เกิดอยู่ภายในซีโอไลต์  $\text{NaX}$  ทำให้ความแรงของเบสและจำนวนตำแหน่งเบส เพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับซีโอไลต์  $\text{NaX}$  ตัวตั้งต้น ในขณะที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการแลกเปลี่ยนไอออนโพแทสเซียม และซีเซียมกับซีโอไลต์  $\text{NaX}$  ทำให้มีตำแหน่งเบสอ่อนเกิดขึ้น

Xie และคณะ (2007) ได้ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอล เพื่อผลิตเมทิลเอสเทอร์โดยใช้การเติม  $\text{KOH}$  บนซีโอไลต์  $\text{NaX}$  พบว่าซีโอไลต์  $\text{NaX}$  ที่เติมด้วย  $\text{KOH}$  ในปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก  $\text{KOH}$  showed a มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี ให้ค่าการแปลงผัน 85.6 เปอร์เซ็นต์ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม คือ อัตราส่วนโดยโมล เมทานอลต่อ น้ำมันเท่ากับ 10:1 เวลาการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 8 ชั่วโมง ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ เท่ากับ  $65^\circ\text{C}$  อย่างไรก็ตาม การหลุดออกของสปีชีส์  $\text{KOH}$  จากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ ทำให้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง กล่าวคือ ค่าการแปลงผันไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ ลดลงจาก 85.2 เปอร์เซ็นต์ เป็น 48.7 เปอร์เซ็นต์

เสถียรภาพของซีโอไลต์ขึ้นกับชนิดของโครงสร้างและอัตราส่วน  $\text{Si}/\text{Al}$  (Xu และคณะ, 2006). โดยทั่วไป เสถียรภาพของโครงสร้างซีโอไลต์จะเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วน  $\text{Si}/\text{Al}$  (Saceda และคณะ, 2011) เนื่องจากอัตราส่วน  $\text{Si}/\text{Al}$  ของซีโอไลต์  $\text{NaY}$  อยู่ในช่วง 2-4 ซึ่งสูงกว่าของ  $\text{NaX}$  ซึ่งอยู่ในช่วง 1-1.5 ดังนั้นจึงคาดว่าซีโอไลต์  $\text{NaY}$  จะมีความเสถียรมากกว่า ในงานนี้ใช้ซีโอไลต์  $\text{NaY}$  เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา Noiroj และคณะ (2009) ได้เติมสารละลาย  $\text{KOH}$  บน  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ ซีโอไลต์  $\text{NaY}$  และ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ น้ำมันปาล์มกับเมทานอล ผลการศึกษา  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{KOH}/\text{NaY}$  ที่มีปริมาณ  $\text{KOH}$  25 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ แสดงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่ดี ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $70^\circ\text{C}$  ในเวลา 2-3 ชั่วโมง ให้ปริมาณผลได้ไปโอดีเซล เท่ากับ 91.07 เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตาม ปริมาณที่สูงของ  $\text{KOH}$  (8-15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ของปริมาณ  $\text{KOH}$ ) ซึ่งเป็นเบสแก่ ทำให้เกิดการยุบตัวของโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์  $\text{NaY}$  ดังนั้น จึงมีความจำเป็นต้องใช้สารตั้งต้นอื่นของโพแทสเซียม ที่ช่วยรักษาโครงสร้างของ

ซีโอไลต์ สำหรับการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์นั้น จำเป็นที่จะต้องรักษาโครงสร้างรูพรุนของตัวรองรับ หลังจากการเติมด้วยโลหะ (Xie และคณะ, 2007) ในงานนี้ จะใช้สารตั้งต้นของโพแทสเซียม ที่เป็น สารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย  $\text{CH}_3\text{COOK}$  และ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  มีค่า pH ประมาณ 5 แทนการใช้ สารละลายของ KOH

เทคนิคที่จะสร้างตำแหน่งเบสในซีโอไลต์ มี 2 เทคนิค ได้แก่ การแลกเปลี่ยนไอออน และการ ทำให้เอิบซุ่ม การแลกเปลี่ยนไอออนที่เป็นเบสนั้น ความแรงของเบสจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของความ เป็นบวกเชิงไฟฟ้า (electropositive) ของไอออนบวกที่จะมาแลกเปลี่ยน การมีออกไซด์ของโลหะ แอลคาไลที่เกิดจากการสลายตัวของเกลือของโลหะแอลคาไลหลังการทำให้ซีโอไลต์เอิบซุ่มแล้ว โดยการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนของออกไซด์เหล่านั้นในโพรงของซีโอไลต์ จะทำให้ความเป็นเบสของซีโอไลต์ เพิ่มขึ้น (Wallau และ Schuchardt, 1995) ความแรงของเบสจากการเตรียมด้วยการทำให้เอิบซุ่ม จะมากกว่าความแรงของเบสจากการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากตำแหน่งกรดที่ผิวหน้าจะถูกดูลและ มีการสร้างตำแหน่งเบสขึ้นใหม่ที่ผิวหน้าอีกด้วย (Barthomeuf, 1996; Hattori, 1995) ในงานนี้ จึง จะใช้สารละลายของสารตั้งต้นมาทำให้เอิบซุ่มบนซีโอไลต์ NaY

นอกจากนั้นแล้ว ในงานวิจัยนี้จะใช้โพแทสเซียม ไนเตรต ( $\text{KNO}_3$ ) เป็นสารตั้งต้นของตัวเร่ง ปฏิกิริยา ตามที่ Xie และคณะ (2006) ได้รายงานว่าการใช้  $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่มีปริมาณโพแทสเซียม 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี โดยให้ค่าการแปลงผันสูงสุด เท่ากับ 87 เปอร์เซ็นต์ สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอล เนื่องจาก  $\text{Al}_2\text{O}_3$  มีพื้นที่ผิวดำ ดังนั้นซีโอไลต์ NaY ควรจะเป็นตัวรองรับที่ดีกว่าสำหรับสารตั้งต้น เดียวกัน ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จะศึกษาผลของอุณหภูมิของการแคลไซน์ เพื่อหาค่าที่เหมาะสม สำหรับการสลายตัวของ  $\text{KNO}_3$  เพื่อทำให้เกิด  $\text{K}_2\text{O}$

จากการใช้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ มีการศึกษาจากนักวิจัยหลายกลุ่มว่าจะเกิด การเปลี่ยนแปลงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยการหลุดออกของสปีชีส์ที่ว่องไว (MacLeod และคณะ, 2008; Noiroj และคณะ, 2009; Alonso และคณะ, 2007) MacLeod และคณะ (2008) ได้ประเมินเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์ที่เติมแอลคาไลลงไป ได้แก่  $\text{LiNO}_3/\text{CaO}$ ,  $\text{NaNO}_3/\text{CaO}$ ,  $\text{KNO}_3/\text{CaO}$  และ  $\text{LiNO}_3/\text{MgO}$  โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้สภาวะที่เหมือนกัน โดย ศึกษาปฏิกิริยาของน้ำมันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกชะออกมา พวกเขาทำการวิเคราะห์ และคำนวณหา ปริมาณของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลเอิร์ท ที่หลุดออกมาสู่ของผสมของสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยา โดยเทคนิคฟเลมโฟโตเมทรี (flame photometry) และอะตอมิกแอบซอร์ปชัน สเปกโทรสโกปี (atomic absorption spectroscopy) การนำตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้กลับมาใช้ใหม่ แสดงให้เห็น ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ดี ไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากการใช้ถึง 5 รอบ

อย่างไรก็ตาม การทดสอบความว่องไวของน้ำมัน กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกชะออกมา แสดงให้เห็นว่ามี การหลุดออกของสปีชีส์ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับหนึ่ง และการหลุดออกมานี้ทำให้เกิดการเร่ง ปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ หลักฐานที่มี คือมีการตกค้างของโลหะแอลคาไลที่สามารถวัดความเข้มข้นได้ใน ของผสมของสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยา ซึ่งเป็นที่ยืนยันได้ว่าการหลุดออกของสปีชีส์ว่องไวจาก ตัวเร่งปฏิกิริยา Noiroj และคณะ (2009) ได้คำนวณหาปริมาณของโพแทสเซียม ที่หลุดออกมาจาก  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{KOH}/\text{NaY}$  ด้วยเทคนิคเอกเรย์ฟลูออเรสเซนส์ สเปกโทรเมทรี (X-ray fluorescence spectrometry, XRF) เพื่อเปรียบเทียบปริมาณของสปีชีส์ว่องไวในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ เตรียมเสร็จใหม่ ๆ และ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ผลการศึกษาพบว่า ปริมาณของโพแทสเซียมที่หลุด ออกมา เท่ากับ 48.74 เปอร์เซ็นต์ จาก  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่มีปริมาณโพแทสเซียม 25 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนัก ดังนั้น จึงเป็นไปได้ว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกิดจากการเร่งปฏิกิริยาแบบ เอกพันธ์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{KOH}/\text{NaY}$  ที่มีโพแทสเซียม 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่ามี โพแทสเซียม หลุดออกมาเพียง 3.18 เปอร์เซ็นต์ แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองจะให้ปริมาณผลได้ไปโอ ดีเซลเท่ากัน (91 เปอร์เซ็นต์) ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{KOH}/\text{NaY}$  ที่มีโพแทสเซียม 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีการหลุดออกของโพแทสเซียม น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่มีโพแทสเซียม 25 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ดังนั้น  $\text{KOH}/\text{NaY}$  ที่มีโพแทสเซียม 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ ดีกว่า  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่มีโพแทสเซียม 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก Alonso และคณะ (2007) รายงาน การหลุดออกของโพแทสเซียม จากตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  โดยคำนวณหาจากเทคนิคอินดักทีฟลี คัพเปิลพลาสมา อะตอมิกอิมิสชัน สเปกโตรสโกปี (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES) ได้ค่าการหลุดออกเท่ากับ 65.81 และ 84.93 เปอร์เซ็นต์ หลังจากการใช้รอบแรกและรอบที่สี่ ตามลำดับ การหลุดออกของโพแทสเซียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสาเหตุหลักที่ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดการลดลงของ ปริมาณผลได้ไปโอดีเซล จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว

เนื่องจากการจะนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ได้หรือไม่ขึ้น ขึ้นอยู่กับสปีชีส์ที่ว่องไวบน ผิวหน้า ดังนั้น ในงานนี้จึงทำการศึกษการหลุดออกของสปีชีส์ว่องไวด้วย โดยการศึกษาการหลุดออก นั้น ทำโดยการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว และสารละลายที่อาจมีสปีชีส์ที่หลุดออกมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา

จุดประสงค์ของการศึกษาในบพนี้ คือการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียม บนซีโอไลต์ NaY โดยวิธีที่จะรักษาโครงสร้างของซีโอไลต์ไว้ โดยจะวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ โดย หลายเทคนิค เช่น การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) การดูดซับ-การคาย ไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption) และฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) แล้วศึกษาประสิทธิภาพการผลิตไปโอดีเซล

จากน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำกับเมทานอลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ศึกษาผลของตัวแปร ที่มีผลต่อปฏิกิริยา ได้แก่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอลต่อน้ำมัน เวลาของการทำปฏิกิริยา และปริมาณโพแทสเซียม ที่ใส่บนซีโอไลต์ และสุดท้ายคือการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่าง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมเสร็จใหม่และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลไตรอ็อกตะโนเอต (glycerol trioctanoate)

### 3.2 การทดลอง

#### 3.2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaY

ซิลิกาจากแกลบ ( $\text{SiO}_2$ ) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaY ได้มาจากการสกัดแกลบข้าว ด้วยวิธีจากเอกสารอ้างอิง (Wittayakun และคณะ, 2008) โดยใช้การรีฟลักซ์ในกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 3 โมลาร์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ก่อนล้างด้วยน้ำ และอบให้แห้งที่  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  และเคลือบที่  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ซีโอไลต์ NaY ถูกสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการ 2 ขั้นตอน ตามวิธีในเอกสารอ้างอิง (Wittayakun และคณะ, 2008; Robson, 2001) ขั้นแรกคือการเตรียมเจลต้นกำเนิด (seed gel) ที่เป็นตัวล่อผลึก โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นคือ  $10.67\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$  เตรียมโดยการผสม น้ำกลั่น 6.65 กรัม NaOH (ผลิตโดยบริษัท BDH) 1.35 กรัม และโซเดียมอะลูมิเนต ( $\text{NaAlO}_2$ , ผลิตโดยบริษัท Riedel-de Haën) 0.69 กรัม ในบีกเกอร์พอลิโพรพิลีนขนาด 50 มิลลิลิตร นำของผสมที่ได้ เติมลงไป ใน สารละลายที่ประกอบด้วยโซเดียมซิลิเกต ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  เข้มข้น 27 เปอร์เซ็นต์) 7.57 กรัม ที่เตรียมจากการนำซิลิกาจากแกลบมาละลายในสารละลาย NaOH จากนั้นคนของผสมที่ได้จะเป็นสารละลายเนื้อเดียวและถ่ายใส่ขวดพอลิโพรพิลีนขนาด 100 มิลลิลิตร ปิดฝาและทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ขั้นที่สอง คือการเตรียมเจลบ่อน (feed gel) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น ได้แก่  $4.30\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$  โดยการผสมน้ำกลั่น 43.65 กรัม NaOH 0.05 กรัม และ  $\text{NaAlO}_2$  4.36 กรัมในบีกเกอร์พอลิโพรพิลีนขนาด 250 มิลลิลิตร และเติมลงในสารละลายที่ประกอบด้วยโซเดียมซิลิเกต ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  เข้มข้น 27 เปอร์เซ็นต์) 47.48 กรัม ของผสมที่ได้มีลักษณะหนืด จะนำมาใช้ทันทีโดยไม่มีต้องตั้งทิ้งไว้ ในขั้นสุดท้าย คือการเติมเจลต้นกำเนิดลงไปอย่างช้า ๆ ในเจลบ่อน ในสถานะที่มีการคนตลอดเวลา จะได้เจลที่หนืดมากขึ้น จากนั้นถ่ายของผสมที่ได้ลงในขวดพอลิโพรพิลีนขนาด 125 มิลลิลิตร ปิดฝาและตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องนาน 24 ชั่วโมง และนำไปตกผลึกที่  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  นาน 24 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วย NaY มาทำให้เย็น กรอง และล้างด้วยน้ำกลั่นอย่างดี จนกระทั่งน้ำล้างมีค่าพีเอช น้อยกว่า 9.0 และอบให้แห้งที่  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$



### 3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารตั้งต้นของโพแทสเซียม คือโพแทสเซียมอะซิเตต ( $\text{CH}_3\text{COOK}$  ผลิตโดยบริษัท UNILAB) และโพแทสเซียม ไนเตรต ( $\text{KNO}_3$ , ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba) สารตั้งต้นตัวแรกเตรียมโดยการผสมกรดอะซิติก ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  ผลิตโดยบริษัท J.T Baker) และ  $\text{CH}_3\text{COOK}$  โดยแปรความเข้มข้นของโพแทสเซียม ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{K/NaY}$  ที่มีปริมาณโพแทสเซียม เท่ากับ 4, 8 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเตรียมโดยการทำให้ซีโอไลต์  $\text{NaY}$  เอบซุ่มด้วยสารละลายของสารตั้งต้น จากนั้นปล่อยให้ของผสมที่ได้จากการเตรียมแห้งที่อุณหภูมิห้องในเวลา 4 ชั่วโมง และที่  $80^\circ\text{C}$  หนึ่งคืน ก่อนการแคลไซน์ที่  $400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สัญลักษณ์ของตัวอย่างที่เตรียมได้คือ  $x\text{K/NaY}$  ( $x = 4, 8$  และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโพแทสเซียม)

เพื่อการเปรียบเทียบ ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพแทสเซียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก บนซีโอไลต์  $\text{NaY}$  โดยการทำให้ซีโอไลต์  $\text{NaY}$  เอบซุ่มด้วยสารละลายของ  $\text{KNO}_3$  จากนั้นปล่อยให้ของผสมที่ได้จากการเตรียมแห้งที่อุณหภูมิห้องในเวลา 4 ชั่วโมง และที่  $80^\circ\text{C}$  หนึ่งคืน ก่อนการแคลไซน์ที่  $500^\circ\text{C}$  หรือ  $600^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตัวอย่างหลังจากการแคลไซน์ที่  $500^\circ\text{C}$  และ  $600^\circ\text{C}$  แทนด้วยสัญลักษณ์  $12\text{K/NaY-1}$  และ  $12\text{K/NaY-2}$  ตามลำดับ

### 3.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะของซีโอไลต์ $\text{NaY}$ ที่สังเคราะห์ได้ และตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{K/NaY}$

สถานะผลึกของ  $\text{NaY}$  และ  $x\text{K/NaY}$  วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ด้วยเครื่อง Bruker D5005 ด้วยรังสี  $\text{Cu K}\alpha$  ที่กรองด้วยนิกเกิล ผลิตจากศักย์ไฟฟ้า 40 kV กระแส 40 mA เก็บข้อมูลจาก  $5^\circ$  ถึง  $50^\circ$  โดยเพิ่มขึ้นทีละ  $0.02^\circ$

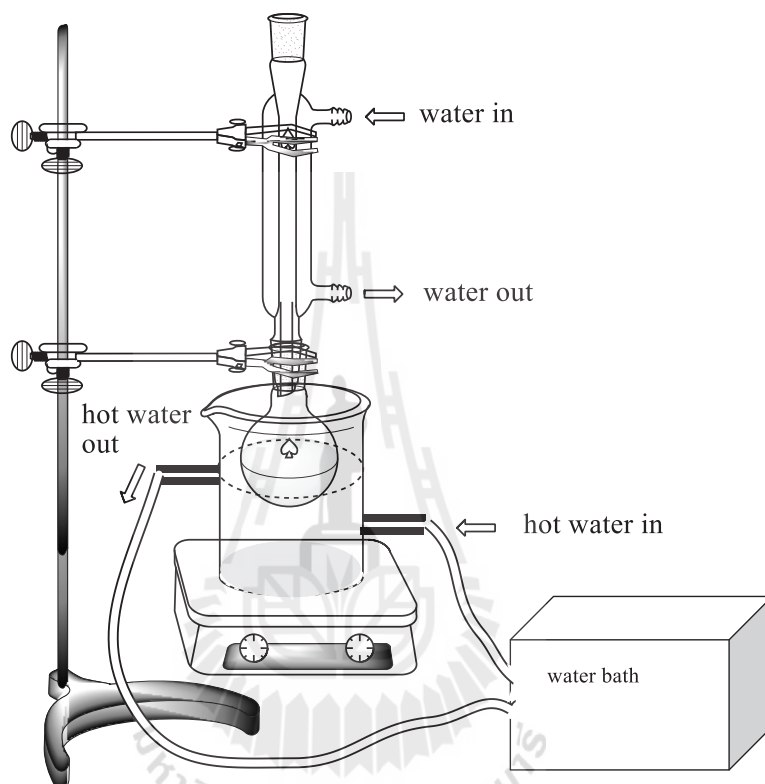
พื้นที่ผิวของ  $\text{NaY}$  และ  $x\text{K/NaY}$  คำนวณหาได้โดยการวิเคราะห์การดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP 2010 ด้วยวิธีของ Brunauer-Emmet-Teller (BET) จากข้อมูลการดูดซับในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.02-0.2 ก่อนการวิเคราะห์ ตัวอย่างถูกกำจัดแก๊สที่ดูดซับอยู่ด้วยความร้อนที่  $300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

สเปกตรัม FTIR ของตัวอย่าง บันทึกด้วยเครื่อง Perkin-Elmer, GX ในช่วงอินฟราเรดกลาง คือที่ช่วงเลขคลื่น  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  ด้วยความละเอียด  $4\text{ cm}^{-1}$  เตรียมตัวอย่างโดยวิธีทำให้ให้เป็นเม็ดกับ  $\text{KBr}$  โดยบดผสมกับ  $\text{KBr}$  (อัตราส่วนตัวอย่างต่อ  $\text{KBr}$  ประมาณ 1 : 200) ให้เป็นผงละเอียดและกดให้เป็นแผ่นที่แสงผ่านได้ด้วยเครื่องกดแบบไฮดรอลิก ด้วยความดันประมาณ 10 ตัน เป็นเวลา 1 นาที

### 3.2.4 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ในการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ใช้สารตั้งต้นคือ เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$  เกรดสำหรับการวิเคราะห์ ผลิตจากบริษัท QRèC) และน้ำมันจากเมล็ดสับดูดำ โดยตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่ทดสอบได้แก่ NaY, 4K/NaY, 8K/NaY, 12K/NaY, 12K/NaY-1, และ 12K/NaY-2 สภาวะของการทดสอบปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มีดังนี้ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน เท่ากับ 16:1 อุณหภูมิของการทดลอง เท่ากับ 65 °C และอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมัน เท่ากับ 4 เปอร์เซ็นต์ (น้ำหนักของตัวเร่งต่อน้ำหนักของน้ำมัน) การทดสอบปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ทำในขวดก้นกลมขนาด 50 มิลลิลิตร ต่อกับชุดควบแน่นไอน้ำ (condenser) ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ชุดเครื่องมือสำหรับการทดสอบปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

นำของผสมที่ประกอบด้วย น้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ 5.0 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม และเมทานอล 2.9 กรัม มาคนด้วยเครื่องคนแม่เหล็ก ให้ความร้อนที่ 65 °C โดยใช้อ่างน้ำร้อน (ยี่ห้อ Heto Lab Equipment รุ่น AT110) โดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่โดยใช้การไหลเวียนของน้ำร้อน หลังจากครบเวลาของการศึกษา แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยการปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่อง Heraeus SEPATECH รุ่น Labofuge 200 หลังจากนั้นนำของเหลวผสมมาทำให้แยกชั้นด้วยจากกรวยแยก (separatory funnel) และนำสารละลายชั้นบน ซึ่งเป็นไปเอตีเซลมาวิเคราะห์ต่อไป ก่อนการวิเคราะห์ต้องกำจัดเมทานอลที่เหลือออกไปก่อนด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) ในเบื้องต้น สามารถ

แยกแยะน้ำมันดิบที่เหลืออยู่และเมทิลเอสเทอร์ในของผสมจากขั้นสุดท้ายได้ โดยใช้โครมาโตกราฟีแผ่นบาง (thin layer chromatography, TLC) โดยนำของผสมจากตัวอย่างมาจุดบนแผ่น TLC และทำให้เห็นตำแหน่งของสารโดยการใช้ไอของไอโอดีน (ดูรายละเอียดในหัวข้อ 3.2.5)

การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ จะเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ ดั้งเดิม คือ สารละลาย NaOH โดยทำการทดลองตามวิธีในเอกสารอ้างอิง (Berchmans และ Hirata, 2008) นำ NaOH 0.05 กรัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีอัตราส่วนต่อน้ำมันเท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักตัวเร่งต่อน้ำหนักของน้ำมัน ละลายในเมทานอล แล้วเติมน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ 5.0 กรัม หลังจาก 3 ชั่วโมง ซึ่งปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์แล้ว นำของผสมที่ได้มาแยกในกรวยแยกทิ้งไว้ให้แยกชั้น สารละลายชั้นบนคือเมทิลเอสเทอร์ และสารละลายชั้นล่างคือกลีเซอรอล นำเมทิลเอสเทอร์มาล้างด้วยน้ำอุ่น (50 °C) 2 มิลลิลิตร 3 ครั้งเพื่อกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยา สบู่และกลีเซอรอลที่อาจหลงเหลืออยู่ กำจัดความชื้นที่อาจตกค้างด้วยแอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟต (anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ผลิตโดยบริษัท CARLO ERBA) การประมาณค่าแปลงผัน (conversion) โดย TLC ใช้วิธีที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.2.5 เช่นเดียวกัน

### 3.2.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีของผสมจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

3.2.5.1 การประมาณการแปลงผันเบื้องต้นของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดย TLC

การดำเนินการของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากการทดลอง ทำได้โดยการจุดสารผลิตภัณฑ์บนเพลตโครมาโตกราฟีแผ่นบาง ที่มีขนาด 5 ซม. × 2 ซม. และ 5 ซม. × 3 ซม. (แผ่นซิลิกาเจล 60 F254; ผลิตโดยบริษัท Merck) จากนั้นใช้ดินสอลากเส้นเริ่ม ที่ระยะ 1 ซม. จากด้านล่าง แล้วนำเมทิลเอสเทอร์มาตรฐานของกรดไขมัน (F.A.M.E. Mix, C8-C24, Supelco, 18918-1AMP) และน้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำมาจุด ณ เส้นเริ่มต้น บนเพลตโครมาโตกราฟีแผ่นบาง เพื่อไว้เปรียบเทียบ หลังจากจุดแห้งแล้ว นำไปทำให้เกิดการแยก โดยนำไปตั้งบนตัวทำละลายตัวพา ที่เป็นตัวทำละลายผสมระหว่างปิโตรเลียมอีเทอร์ (เกรดวิเคราะห์ หรือ AR ผลิตโดยบริษัท JT Baker) ไดเอทิลทีเทอร์ (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, เกรด AR grade ผลิตโดยบริษัท QRëC) และกรดอะซิติกกลาเซียล (CH<sub>3</sub>COOH, เกรด AR grade ผลิตโดยบริษัท JT Baker) ด้วยอัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 85:15:1 (Sukhawanit และคณะ, 2004) เมื่อตัวทำละลายเคลื่อนถึงระยะสิ้นสุดบนเพลตโครมาโตกราฟีแผ่นบาง นำเพลตออกจากตัวทำละลาย และไปทำให้แห้ง ก่อนที่จะนำไปทำให้มองเห็นตำแหน่งของจุด โดยให้เจอกับไอของไอโอดีน (ผลิตโดยบริษัท UNICHROM) เพื่อจะดูตำแหน่งของน้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำและเมทิลเอสเทอร์หลังจากการแยก



### 3.2.5.2 การคำนวณหาปริมาณผลได้ไบโอดีเซลโดยแก๊สโครมาโตกราฟี

ตัวทำละลายที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ เฮกเซน ( $C_6H_{14}$  ผลิตโดยบริษัท Lab Scan) และคลอโรฟอร์ม ( $CHCl_3$  ผลิตโดยบริษัท Mallinckrodt) เป็นเกรด AR สารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแต่ละตัว เป็นเกรดสำหรับโครมาโตกราฟี (เกรด GC) เช่น ของกรดปาล์มมิก (palmitic acid,  $C_{17}H_{34}O_2$  ผลิตโดยบริษัท Sigma รหัส P5177) ของกรดปาล์มมิตอลิก (palmitoleic acid,  $C_{17}H_{32}O_2$  ผลิตโดยบริษัท Sigma รหัส P9667) ของกรดเฮปตะเดคานอิก (heptadecanoic acid,  $C_{18}H_{36}O_2$  ผลิตโดยบริษัท Sigma รหัส H4515) ของกรดสเตียริก (stearic acid,  $C_{19}H_{38}O_2$  ผลิตโดยบริษัท Sigma รหัส S5376) ของกรดโอเลอิก (oleic acid,  $C_{19}H_{36}O_2$  ผลิตโดยบริษัท Sigma รหัส O4754) ของกรดลินอเลอิก (linoleic acid,  $C_{19}H_{34}O_2$  ผลิตโดยบริษัท Sigma รหัส L1876) ของกรดลินอเลนิก (linolenic acid,  $C_{19}H_{32}O_2$  ผลิตโดยบริษัท Sigma รหัส L2626) และของกรดอะราคิติก (arachidic acid,  $C_{21}H_{42}O_2$  ผลิตโดยบริษัท Sigma รหัส A3881) ในการวิเคราะห์ใช้เมทิลเอสเทอร์ของกรดนาโนเดคานอิก (nanodecanoic acid,  $C_{20}H_{40}O_2$  ผลิตโดยบริษัท Sigma รหัส N5377) เป็นสารมาตรฐานแบบภายใน (internal standard) ความเข้มข้นโดยมวลของเมทิลเอสเทอร์แต่ละตัวได้มาจากกราฟมาตรฐานของแต่ละตัว

ปริมาณเมทิลเอสเทอร์คำนวณหาโดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Hewlette Packard, GC-HP6890) ที่มีตัววัดแบบการไอออไนซ์ด้วยเปลวไฟ (flame ionization detector, FID) และคอลัมน์อะปอลาร์ฟอสฟอริสไนลกลอสคอล HP-INNOWAX ยาว 30 เมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.32 มม. และฟิล์มหนา 0.15 ไมโครเมตร อุณหภูมิเริ่มต้นของคอลัมน์จะคงไว้คือ  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  นาน 3 นาที แล้วเพิ่มขึ้นไปเป็น  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  ด้วยอัตรา  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$  และคงไว้เป็นเวลา 8 นาที ปริมาณผลได้ไบโอดีเซลจากผลรวมของเมทิลเอสเทอร์ทุกตัว คำนวณได้จากวิธีในเอกสารอ้างอิง โดยใช้สมการ 3.4 (Liu และคณะ, 2008)

$$yield = \frac{C_{ester} \times n}{\rho_{oil}} \times 100\% \quad (3.4)$$

เมื่อ  $C_{ester}$  คือความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์ในหน่วย กรัมต่อมิลลิลิตร  $n$  คือผลคูณการเจือจางของเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งคำนวณได้จากการใช้ปริมาตรรวมของนอร์มัลเฮกเซนและสารละลายมาตรฐานแบบภายใน (internal standard) ทหารด้วยปริมาตรของตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์  $\rho_{oil}$  คือความหนาแน่นของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำซึ่งเท่ากับ  $0.91$  กรัมต่อมิลลิลิตร

### 3.2.6 การศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานนี้ การการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้โดย 2 วิธี วิธีแรกคือการเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่กับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอ

ริฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำกับเมทานอล ดังกล่าวในหัวข้อ 3.2.6.1 วิธีที่สองคือวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลุดออกมา ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของกลีเซอรอล ไตรออกตะโนเอต ดังรายละเอียดในหัวข้อ 3.2.6.2

### 3.2.6.1 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

ในส่วนนี้จะเป็นการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ตัวที่ให้ค่าปริมาณผลได้ไปโอดีเซลสูงที่สุด คือ 12K/NaY โดยแยกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วออกมาจากของผสมของสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยา โดยการปั่นเหวี่ยง ล้าง 3 ครั้ง ด้วยเฮกเซน แล้วอบที่ 60 °C และนำไปทดสอบปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันอีกครั้ง ด้วยสภาวะการทดลองเหมือนกับที่ได้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมใหม่

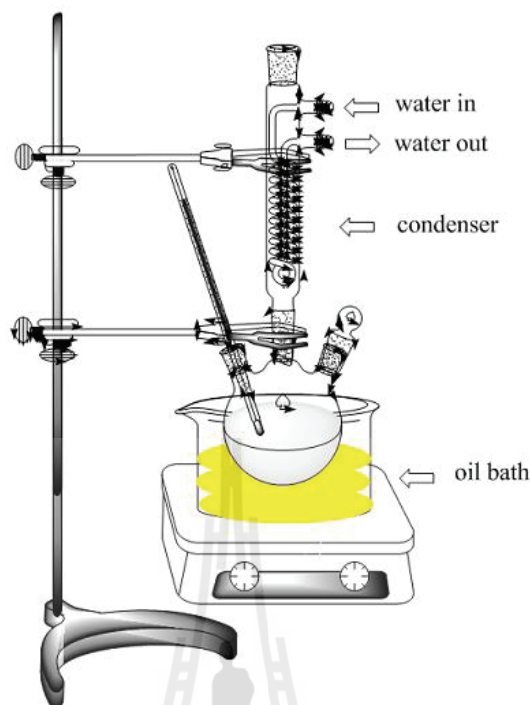
3.2.6.2 การทดสอบการหลุดออกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทดสอบปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ริฟิเคชันของกลีเซอรอล ไตรออกตะโนเอต

แช่ตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY ที่เตรียมใหม่ในเมทานอลที่ 90 °C นาน 1 ชั่วโมง แล้วนำสารละลายที่ชะตัวเร่งปฏิกิริยาออกมา ไปใช้ทดสอบ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของกลีเซอรอล ไตรออกตะโนเอต ด้วยวิธีการจาก Meyer และคณะ (2010) กลีเซอรอล ไตรออกตะโนเอตเป็นไตรกลีเซอไรด์องค์ประกอบเดียวที่เลือกใช้ แทนการใช้ไขมันพืชแบบเดิมที่ประกอบด้วยไตรกลีเซอไรด์หลายชนิด ดังนั้นการติดตามความคืบหน้าของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยดูจากสารมัธยันตร์ ไปจนถึงเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล จะทำได้ง่ายเนื่องจากไม่มีสารที่มารบกวน

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยา ทำโดยใช้ขวด 3 คอ ต่อกับอุปกรณ์การควบแน่น (condenser) เทอร์โมมิเตอร์และเซปตัม (รูปที่ 3.2) นำสารตั้งต้นมาผสมกันโดยใช้การกวนด้วยแท่งคนแม่เหล็ก ด้วยความเร็ว 1,200 รอบต่อนาที สภาวะของการทดลองประกอบด้วย อัตราส่วนโดยโมลของ เมทานอล ต่อ กลีเซอรอล ไตรออกตะโนเอต เท่ากับ 9:1 อุณหภูมิของการทดลองคือ 90 °C และอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกลีเซอรอล ไตรออกตะโนเอต เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์ น้ำหนักต่อน้ำหนัก ในการทดสอบเบื้องต้นของสารละลายที่ใช้ชะตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY 3.0 กรัม มาให้ความร้อนที่ 400 °C นาน 8 ชั่วโมง ในเตาแบบท่อ ภายใต้แก๊สไนโตรเจน เติมน้ำมันกลีเซอรอล ไตรออกตะโนเอต 30.3 กรัม แล้วให้ความร้อนที่ 90 °C ภายใต้การคนอย่างรุนแรง เริ่มบันทึกเวลาของปฏิกิริยาหลังจากที่เติมเมทานอลที่ปราศจากน้ำลงไปได้ 23.4 มิลลิลิตร หลังจาก 1 ชั่วโมง ทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกโดยการกรองและทำปฏิกิริยาต่อไป โดยใช้สารละลายที่ได้จากการหลุดออกของตัวเร่งปฏิกิริยากับกลีเซอรอล ไตรออกตะโนเอต

ในช่วง 1 ชั่วโมงของเวลาการทำปฏิกิริยา ทำการเก็บตัวอย่าง 50 ไมโครลิตร เมื่อเวลาการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 5, 10, 15, 20, 30, 45 และ 60 นาที หลังจากนั้น เก็บตัวอย่างเพิ่มอีก 50

ไมโครลิตร เมื่อเวลาการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 90, 120, 160, 180 และ 210 นาที ทำการแยกของผสมของสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาโดยการกรอง และ คำนวณหาค่าประกอบ โดยใช้แก๊สโครมาโตกราฟ



รูปที่ 3.2 การจัดเครื่องมือสำหรับทดสอบปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ด้วยสารละลายที่ได้จากการหลุดออกของตัวเร่งปฏิกิริยากับกลีเซอรอล ไตรออกตะโนเอต

ของผสมของสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยา ถูกนำมาเตรียมสารอนุพันธ์ (derivatized) เพื่อการวิเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และกลีเซอรอล ในเมทิลเอสเทอร์ของไตรออกตะโนเอต ที่เร็วและสมบูรณ์ ก่อนการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟ (Plank และ Lorbeer, 1995) การเตรียมสารอนุพันธ์ของ ของผสมของสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยา ทำโดยการเติม bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) ในปริมาณ 300 ไมโครลิตร เพื่อเป็นสารตัวเติมหมู่ไซลิล และเติมไพริดีนในปริมาณ 100 ไมโครลิตร ลงไปในตัวอย่างที่เป็นของผสมของสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยา ในขวดไวอัลปริมาตร 1 มิลลิลิตร ให้ความร้อนที่ 75 °C เป็นเวลา 15 นาที เพื่อการเติมหมู่ไซลิล จากนั้นนำมาละลายในเฮกเซนปริมาตร 600 ไมโครลิตรและวิเคราะห์โดยแก๊สโครมาโตกราฟ

การวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟ ใช้เครื่อง HP 5890 โดยเครื่องมือต่อกับคอลัมน์ที่เป็นซิลิกาหลอมชนิด Optima 5Accent (ขนาด 15 ม.× 0.25 มม. โดยมีฟิล์มหนา 0.25 มม. ที่มีไดฟีนิลพอลิซิลอกเซน (diphenylpolysiloxane) 5 เปอร์เซ็นต์ และไดเมทิลพอลิซิลอกเซน dimethylpolysiloxane, Marcherey–Nagel) อีก 95 เปอร์เซ็นต์ และตัววัดแบบ FID การวิเคราะห์ข้อมูลใช้ซอฟต์แวร์ HP ChemStation คำนวณปริมาณของผลิตภัณฑ์ (ในหน่วย เปอร์เซ็นต์โดยมวล) โดยใช้

สมการที่ 3.5 โดยดูจากพื้นที่ใต้พีคจากโครมาโตแกรม โดยพิจารณาจากค่าแฟกเตอร์การตอบสนอง (response factors) ของทั้งสารประกอบที่ถูกเติมและไม่ถูกเติมด้วยหมู่ไซลิล (Meyer และคณะ, 2010)

$$\text{mol}\%_i = \frac{R_i A_i}{\sum_i R_i A_i} \quad (3.5)$$

เปอร์เซ็นต์โดยโมลของ  $i$  เป็นตัวแทนเปอร์เซ็นต์ขององค์ประกอบในของผสมของสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยา  $A_i$  คือพื้นที่ใต้พีคจากโครมาโตแกรม และ  $R_i$  คือแฟกเตอร์การตอบสนอง ที่ได้ทำการปรับแก้ไขสูตรเคมี และการเติมหมู่ไซลิลแล้ว

### 3.3 ผลการทดลองและการอภิปรายผล

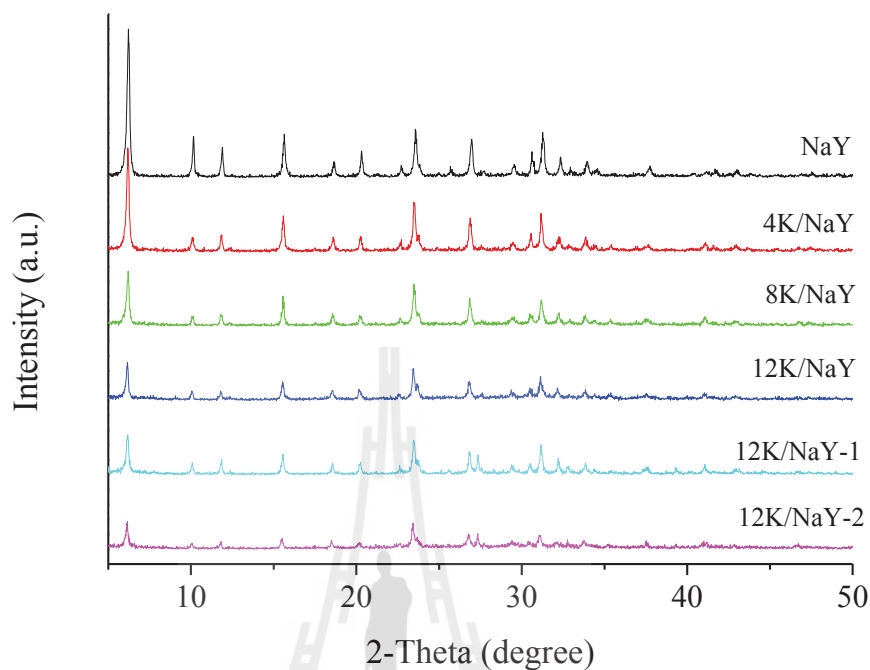
#### 3.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา NaY และ K/NaY

##### 3.3.1.1 XRD

สเปกตรัม XRD ของซีโอไลต์ NaY และ xK/NaY ( $x$  = ปริมาณของโพแทสเซียมเท่ากับ 4, 8 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) แสดงในรูปที่ 3.3 สเปกตรัมของซีโอไลต์ NaY ประกอบด้วยพีคที่เป็นลักษณะเหมือนกับในเอกสารอ้างอิง (Wittayakun และคณะ, 2008) และลักษณะพีคดังกล่าวพบได้ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการบ่งชี้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการทำให้ซีโอไลต์เอิบซุ่มด้วยสารละลายผสมระหว่าง  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOK}$  ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ NaY ความเข้มของพีคลดลงเมื่อปริมาณโพแทสเซียมเพิ่มขึ้น น่าจะเป็นเพราะความเป็นผลึกของซีโอไลต์ลดลง ผลในลักษณะดังกล่าวนี้ สอดคล้องกับที่รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง ที่เห็นพีคที่เป็นลักษณะของ NaY เมื่อเติมด้วย KOH ในปริมาณ 7-15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (Noiroj และคณะ, 2009) และความเข้มของพีค ลดลงกับการเพิ่มปริมาณ KOH นอกจากนี้ Xie และคณะ (2007) ได้รายงานว่าตัวอย่าง KOH/NaX ที่มีปริมาณ KOH เท่ากับ 4-14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้ลักษณะสเปกตรัม XRD ที่เหมือนกับพีคของซีโอไลต์ NaX ยิ่งไปกว่านั้น ไม่ปรากฏพีคที่เป็นของสปีชีส์ของโพแทสเซียมเช่น  $\text{K}_2\text{O}$  ( $2\theta = 31^\circ, 39^\circ$ ) were หลังจากการเติมโพแทสเซียมแสดงว่ามีการกระจายตัวของโพแทสเซียมที่ตีบน NaY ผลดังกล่าวนี้ก็สอดคล้องกับในเอกสารอ้างอิง (Xie และ Li, 2006) ที่ไม่เห็นพีคของ  $\text{K}_2\text{O}$  เมื่อเติมสารละลายของ KI บนซีโอไลต์ NaY

สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY-1 และ 12K/NaY-2 (รูปที่ 3.3) ก็แสดงพีคที่เป็นลักษณะของซีโอไลต์ NaY ที่มีความเข้มต่ำ แสดงว่าไม่มีการทำลายโครงสร้างซีโอไลต์ NaY แม้ว่าจะให้ความร้อนแก่ตัวอย่าง 12K/NaY-2 จนถึง  $600^\circ\text{C}$  แสดงว่ามีเสถียรภาพเชิงความร้อนสูง

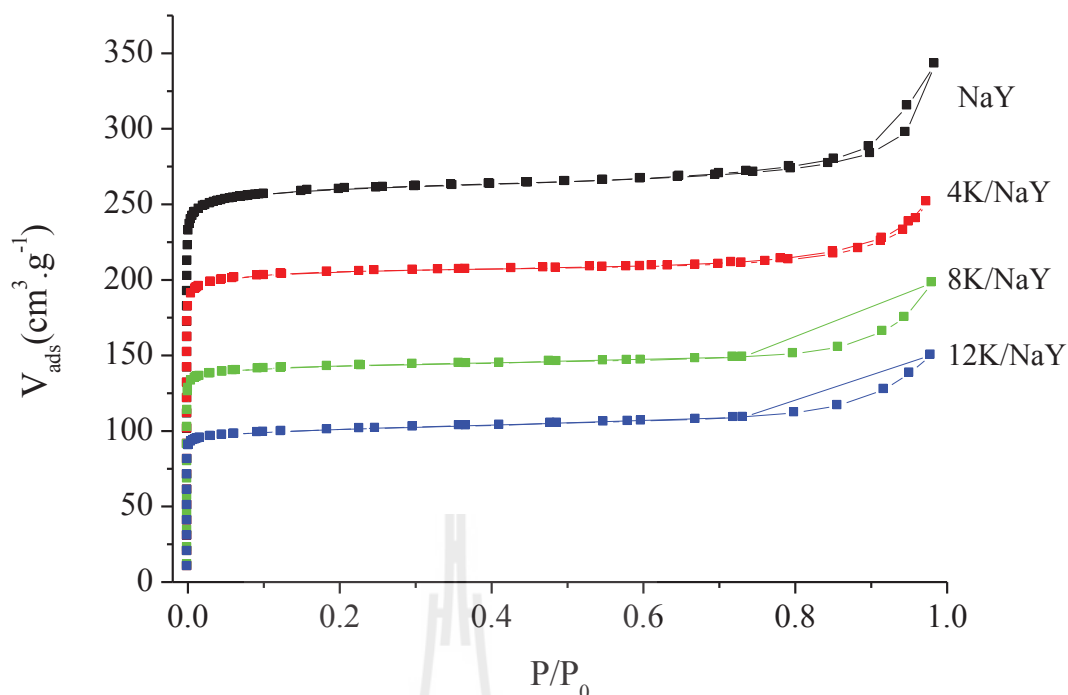
นอกจากนี้ ไม่ปรากฏพีคของ  $\text{KNO}_3$  ( $2\theta = 19.0, 23.6, 29.4$  และ  $33.8^\circ$ ) (Zhu และคณะ, 1998) แสดงว่า  $\text{KNO}_3$  กระจายตัวได้ดีบนซีโอไลต์ ปริมาณของ  $\text{KNO}_3$  ในงานนี้อาจจะต่ำไป เกินกว่าจะทำให้เกิดการรวมตัวเป็นอนุภาคใหญ่



รูปที่ 3.3 สเปกตรัม XRD ของ NaY และตัวเร่งปฏิกิริยา  $x\text{K}/\text{NaY}$  ( $x = 4, 8$  และ  $12$  เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของการเติม K), 12K/NaY-1 และ 12K/NaY-2.

### 3.3.1.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว

ไอโซเทิร์มของการดูดซับและการคายแก๊ส  $\text{N}_2$  ของ NaY และ  $x\text{K}/\text{NaY}$  แสดงในรูปที่ 3.4 ไอโซเทิร์มของตัวอย่างทุกตัวเป็นแบบชนิดที่หนึ่ง ซึ่งเป็นลักษณะการดูดซับบนวัสดุไมโครพอร์ส เช่น ซีโอไลต์ เมื่อทำการเพิ่มปริมาณโพแทสเซียมบน NaY ปริมาณการดูดซับน้อยลง แสดงว่า สปีชีส์โพแทสเซียม อยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์



รูปที่ 3.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจนของซีโอไลต์ตั้งต้น NaY และตัวเร่งปฏิกิริยา xK/NaY (x = 4, 8 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)

พื้นที่ผิว BET ของซีโอไลต์ตั้งต้น NaY และ xK/NaY แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีพื้นที่ผิวต่ำกว่าของซีโอไลต์ตั้งต้น NaY เพราะ  $K_2O$  ที่เกิดขึ้นหลังจากการสลายตัวของ  $CH_3COOK$  อยู่บนผิวหน้าและถูกจับอยู่ในซีโอไลต์ การลดลงของพื้นที่ผิวของ xK/NaY มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับปริมาณโพแทสเซียม โดยสมการเส้นตรงมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9938 อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้เกิดน้อยกว่าในกรณีที่เติม KOH ลงบนซีโอไลต์ NaY ที่มีการลดลงจากค่าของ NaY มากกว่า เมื่อใช้ปริมาณโพแทสเซียม 7, 8, 9, 10 และ 13 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีการลดลงของพื้นที่ผิว เท่ากับ 62.4, 72.2, 78.1, 95.2 และ 97.3 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (Noiroj และคณะ, 2009) ผลดังกล่าวแสดงว่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นของโพแทสเซียม จาก KOH ไปเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ของ  $CH_3COOH/CH_3COOK$  สามารถรักษาโครงสร้างของซีโอไลต์ไว้ได้ ยิ่งไปกว่านั้น การลดลงของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา xK/NaY สอดคล้องกับการลดลงของความเข้มของพีค XRD ของซีโอไลต์ NaY เมื่อมีปริมาณโพแทสเซียมเพิ่มขึ้น



ตารางที่ 3.1 BET พื้นที่ผิว ของซีโอไลต์ NaY ตัวตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา xK/NaY และเปอร์เซ็นต์การลดลงสัมพัทธ์

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	เปอร์เซ็นต์การลดลงจากค่าของ NaY (เปอร์เซ็นต์)
ซีโอไลต์ NaY ตัวตั้งต้น	935	-
4K/NaY	728	22.1
8K/NaY	506	45.9
12K/NaY	356	61.9

### 3.3.1.2 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

รูปที่ 3.5 แสดงสเปกตรัม FTIR ของซีโอไลต์ NaY และตัวเร่งปฏิกิริยา xK/NaY จากสเปกตรัมของซีโอไลต์ NaY พีคที่อยู่ในช่วง  $400\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นพื้นฐานของโครงสร้างเตตระฮีดรอล ( $\text{Al,Si})\text{O}_4$  ซึ่งเป็นหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (primary building unit) ของโครงข่าย (framework) ซีโอไลต์ (Flanigen et al, 1971) พีคที่ตำแหน่ง  $567 \text{ cm}^{-1}$  เกิดจากการเชื่อมกันภายนอกด้วยวงแหวนคู่กับโครงสร้าง FAU (Ginter และคณะ, 1992) พีคที่ตำแหน่ง  $766$  และ  $1000 \text{ cm}^{-1}$  เป็นของการสั่นแบบยืด-หดแบบสมมาตรและไม่สมมาตรของกสนเชื่อมกันภายนอก (Flanigen และคณะ, 1971) ยิ่งไปกว่านั้น พีคที่ตำแหน่ง  $464$  และ  $691 \text{ cm}^{-1}$  เป็นของการสั่นแบบงอ (bending) และ การสั่นแบบยืด-หดแบบสมมาตรของเตตระฮีดรอลที่อยู่ภายใน (Rayalu และคณะ, 2005) แถบของการดูดกลืนที่  $3468$  และ  $1638 \text{ cm}^{-1}$  เป็นของการสั่นแบบยืด-หด และแบบงอของหมู่ไฮดรอกซิลของ น้ำที่ถูกดูดซับอยู่ในซีโอไลต์ (Xue และคณะ, 2009)

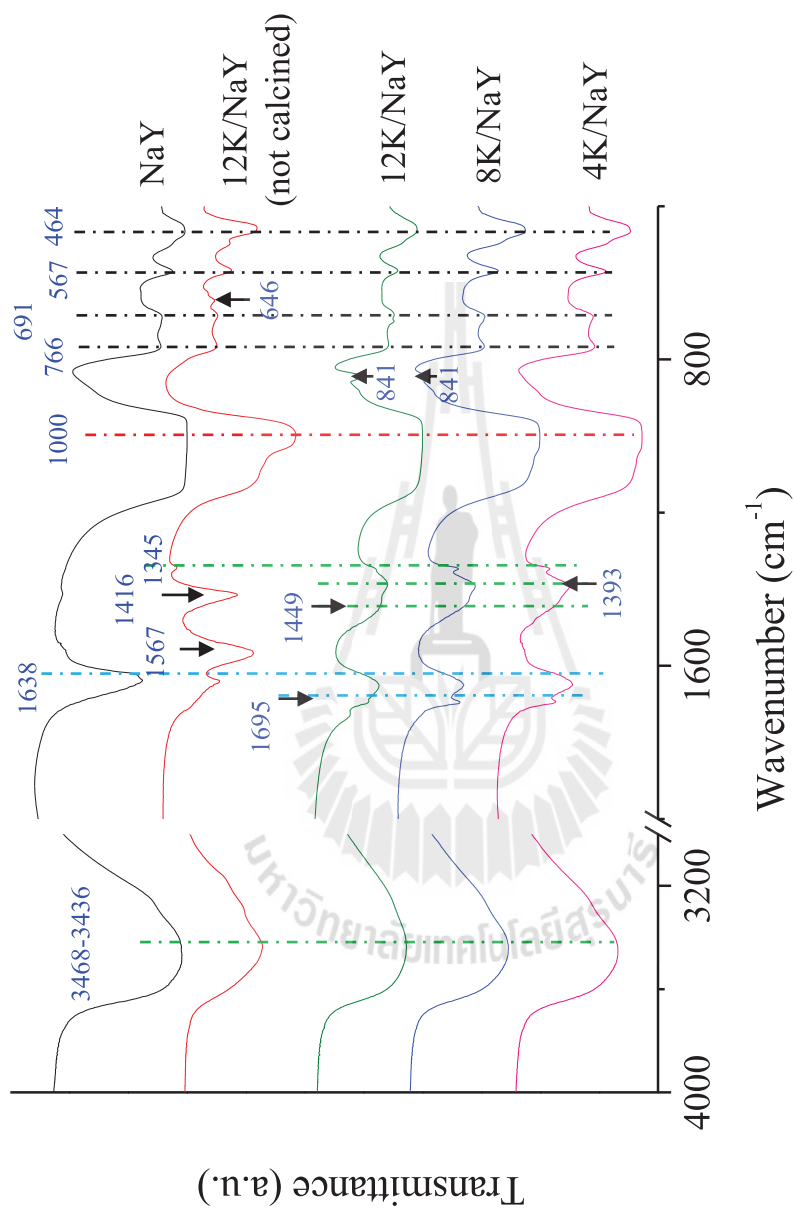
หลังจาก การทำให้ซีโอไลต์ NaY เอิบชุ่มด้วยสารละลาย  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOK}$  ที่มีโพแทสเซียมเท่ากับ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตัวอย่างที่เตรียมได้ ก่อนการแคลไซน์ ยังแสดงลักษณะพีคการดูดกลืนของซีโอไลต์ NaY มีพีคการดูดกลืนใหม่เกิดขึ้นที่  $1567$ ,  $1416$ ,  $1345$  และ  $646 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืด-หดแบบไม่สมมาตรของหมู่  $\text{C}=\text{O}$  การสั่นแบบยืด-หดแบบสมมาตรของหมู่  $\text{C}=\text{O}$ , การสั่นของหมู่  $\text{CH}_3$  ที่ผิดรูปร่างไป (deform) และการย้ายตำแหน่ง (translation) ของหมู่  $\text{OH}$  ตามลำดับ (Frost และคณะ, 2001) และยังคงสังเกตเห็นพีคการดูดกลืนในช่วง  $400\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงว่าโครงสร้างของ NaY ยังคงอยู่ ยิ่งไปกว่านั้น ความเข้มของการดูดกลืนที่เลขคลื่น  $3468$  และ  $1638 \text{ cm}^{-1}$  ลดลงเนื่องจากการแลกเปลี่ยนของ ไอออนโพแทสเซียม กับโปรตอนบนหมู่  $\text{OH}$  (Rashtizadeh และคณะ, 2010)

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโพแทสเซียม 4, 8 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักถูกแคลไซน์ที่  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  พีคการดูดกลืนที่  $1567$ ,  $1416$  และ  $646 \text{ cm}^{-1}$  หายไปเพราะอะซิเตตถูกกำจัดโดย

ปฏิกิริยาออกซิเดชันและ/หรือปฏิกิริยาการสลายตัว อย่างไรก็ตาม พีคการดูดกลืนของการผิดรูปร่างของหมู่  $\text{CH}_3$  ที่  $1345 \text{ cm}^{-1}$  ยังปรากฏอยู่ สเปกตรอินฟราเรดของ  $8\text{K/NaY}$  และ  $12\text{K/NaY}$  ก็ยังแสดงพีคการดูดกลืนที่  $1695, 1449, 1393$  และ  $841 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงว่าเกิดการก่อตัวของคาร์บอนหลังจากการกัมมันต์โดยการให้ความร้อน (Sun และคณะ, 2009) หลังจากการแคลไซน์ ความเข้มของพีคการดูดกลืนที่  $3468$  และ  $1638 \text{ cm}^{-1}$  ยังคงลดลงเพราะการเกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนโพแทสเซียม กับหมู่  $\text{OH}$  ยิ่งไปกว่านั้นสเปกตรอินฟราเรดของโครงกรอบของโครงสร้างของ  $\text{NaY}$  ในช่วง  $400\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  ยังคงสังเกตเห็นได้ แสดงว่าโครงสร้างของ  $\text{NaY}$  ยังคงอยู่





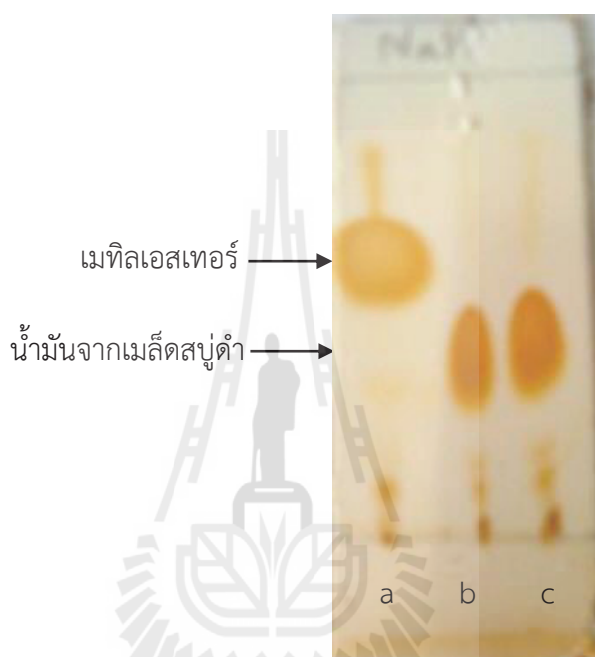


รูปที่ 3.5 สเปกตรัม FTIR ของซีไอโอดด์ NaY และตัวเร่งปฏิกิริยา K/NaY ที่ถูกแคลไซน์แล้วที่มีโพแทสเซียม 4, 8 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและตัวเร่งปฏิกิริยา K/NaY ที่เพิ่งเตรียมใหม่ที่มีปริมาณโพแทสเซียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (ก่อนการแคลไซน์)

### 3.3.2 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

#### 3.3.2.1 ผลของปริมาณการเติมโพแทสเซียม

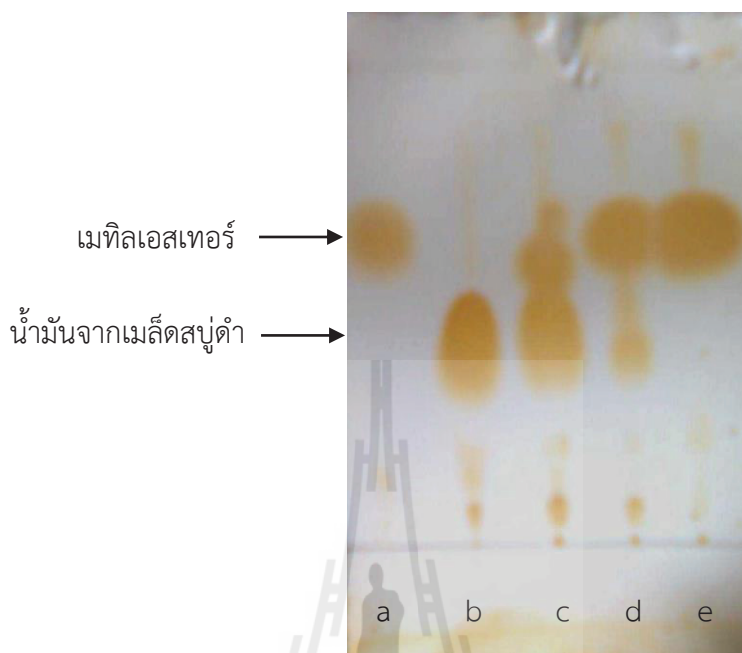
รูปที่ 3.6 แสดงรูปเพลตจากโครมาโทกราฟีแผ่นบางของสาร ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยซีโอไลต์ NaY เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จุดในตำแหน่งที่แสดงสารผลิตภัณฑ์จาก NaY ยังเหมือนกับจุดในตำแหน่งที่แสดงว่าเป็นของน้ำมันดิบจากเมล็ดสับดำ และไม่มีจุดที่แสดงว่าเป็นเมทิลเอสเทอร์ ผลดังกล่าวนี้แสดงว่าซีโอไลต์ NaY ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ และทำหน้าที่เป็นเพียงตัวรองรับสำหรับโพแทสเซียม



รูปที่ 3.6 เพลตโครมาโทกราฟีแผ่นบางของผลิตภัณฑ์จากน้ำมันจากเมล็ดสับดำที่ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันบนซีโอไลต์ NaY (b และ c) เปรียบเทียบกับเมทิลเอสเทอร์มาตรฐาน (a) สภาวะของการทดลอง : อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน = 16:1, เวลาการทำปฏิกิริยา = 3 ชั่วโมง อุณหภูมิ = 65 °C

รูปที่ 3.7 แสดงเพลตโครมาโทกราฟีแผ่นบางของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา xK/NaY (x=4, 8 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ผลของการศึกษาบนตัวเร่งปฏิกิริยา 4K/NaY พบว่ามีน้ำมันเพียงบางส่วนที่เปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ การแยกออกจากกันบนเพลตโครมาโทกราฟีแผ่นบาง โดยเทียบขนาดของจุด แสดงให้เห็นว่าน้ำมันน้อยกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ ที่เปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ ค่าการแปลงผันที่ต่ำ น่าจะเกิดจากมีปริมาณตำแหน่งกัมมันต์น้อย ส่วนบนตัวเร่งปฏิกิริยา 8K/NaY ค่าการแปลงผันเพิ่มขึ้นเป็นประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์ โดยการประมาณค่าจาก

ขนาดของจุดของเมทิลเอสเทอร์บนเพลตโครมาโทกราฟีแผ่นบาง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY ให้ค่าการแปลงผันที่สูงที่สุดประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์ เพราะจุดที่เป็นของน้ำมันดิบหายไป และสังเกตเห็นเพียงจุดของเมทิลเอสเทอร์เท่านั้น

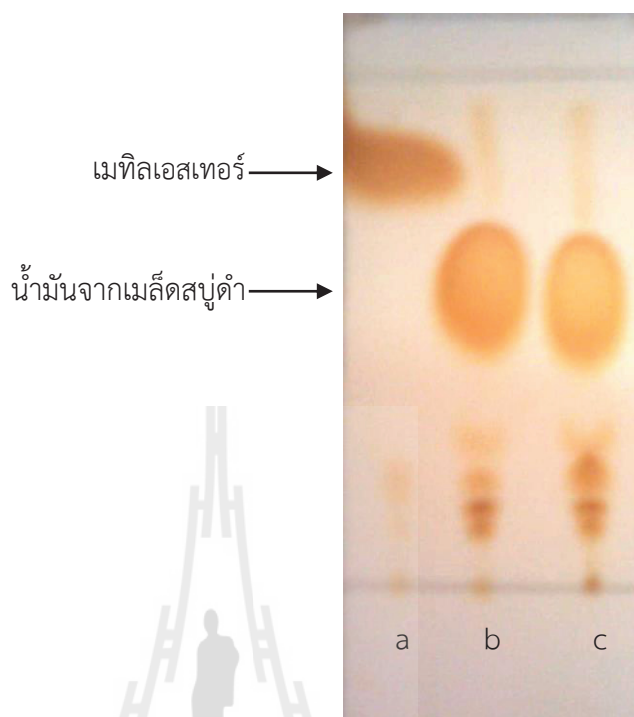


รูปที่ 3.7 เพลตโครมาโทกราฟีแผ่นบางของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำบนตัวเร่งปฏิกิริยา 4K/NaY (c), 8K/NaY (d) และ 12K/NaY (e) เปรียบเทียบกับเมทิลเอสเทอร์มาตรฐาน (a) และน้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำ (b) สภาวะของการทดลอง : อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน = 16:1 เวลาการทำปฏิกิริยา = 3 ชั่วโมง อุณหภูมิ = 65 °C

จากผลการทดลองที่ได้ นำไปสู่การการสรุปเกี่ยวกับการแปลงผันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำได้ว่า จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณการเติมโพแทสเซียม บนซีโอไลต์ NaY และปริมาณการเติมเท่ากับ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดเพราะให้ค่าการแปลงผันที่สมบูรณ์ ดังนั้น ในการศึกษาในลำดับต่อไป เพื่อเข้าใจผลของปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยา จะศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY เท่านั้น

ยิ่งไปกว่านั้น ได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพแทสเซียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เตรียมจากสารตั้งต้น  $\text{KNO}_3$  บนซีโอไลต์ NaY (แทนด้วย 12K/NaY-1 และ 12K/NaY-2) โดยตัวเร่งทั้งสองผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ต่างกัน ผลจากโครมาโทกราฟีแผ่นบางจากตัวเร่งปฏิกิริยา

12K/NaY-1 (รูปที่ 3.8) มีเพียงจุดที่มีตำแหน่งเหมือนกับตำแหน่งจุดของน้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไม่มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำไปเป็นเมทิลเอสเทอร์



รูปที่ 3.8 เพลตโครมาโทกราฟีแผ่นบางของผลิตภัณฑ์จาก ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำบนตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY-1(b) และ 12K/NaY-2 (c) เปรียบเทียบกับเมทิลเอสเทอร์มาตรฐาน (a) สภาพของการทดลอง : อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน = 16:1 เวลาการทำปฏิกิริยา = 3 ชั่วโมง อุณหภูมิ = 65 °C

เนื่องจากผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาที่ศึกษาบนตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY-2 เหมือนกับผลที่ได้จากที่ศึกษาบน 12K/NaY-1 การเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ จาก 500 เป็น 600 °C ไม่มีผลต่อการเร่ง ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ดังนั้น จึงยุติการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก  $\text{KNO}_3$  เพียงเท่านั้น

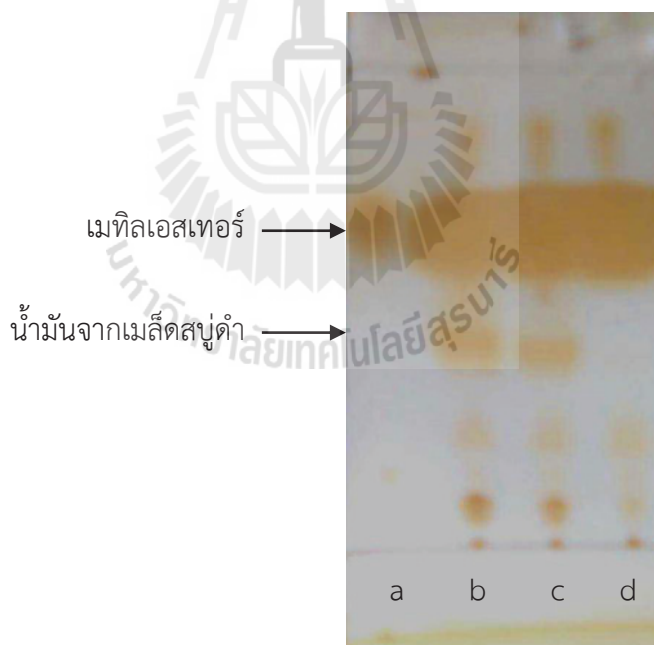
หลังจากการประมาณค่าการแปลงผันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำไปเป็นเมทิลเอสเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา K/NaY ที่เตรียมจากสารละลายบัฟเฟอร์ของ  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOK}$  ที่แปรค่าปริมาณการเติมโพแทสเซียม และจากสารละลาย  $\text{KNO}_3$  ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดคือ 12K/NaY ที่เตรียมจากสารละลายบัฟเฟอร์ ดังนั้น จะนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไปวิเคราะห์เพื่อคำนวณหาปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ โดยแก๊สโครมาโตกราฟี และจะทำการศึกษาผลของเวลา

ของการทำปฏิกิริยา ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY

ความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นเบส และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ K/NaY ต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ จะรายงานในบทต่อไป

### 3.3.2.2 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาบน 12K/NaY

รูปที่ 3.9 แสดงเพลตโครมาโทกราฟีแผ่นบางของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน บนตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY เมื่อใช้เวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์จากเวลา 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ยังมีจุดที่มีตำแหน่งเหมือนกับจุดจากน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ แสดงว่าปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ แต่เมื่อใช้เวลาการทำปฏิกิริยา เป็น 3 ชั่วโมง จะสังเกตเห็นเพียงจุดที่มีตำแหน่งเหมือนกันกับจุดของเมทิลเอสเทอร์เท่านั้น แสดงว่าการแปลงผันของน้ำมันบน 12K/NaY เพิ่มขึ้นตามเวลา และ 3 ชั่วโมง เป็นเวลาที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดการแปลงผันอย่างสมบูรณ์ของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ เวลาของการทำปฏิกิริยาจะเหมือนกับเวลาที่ใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยา KOH/NaY ที่รายงานโดย Noiroj และคณะ (2009)

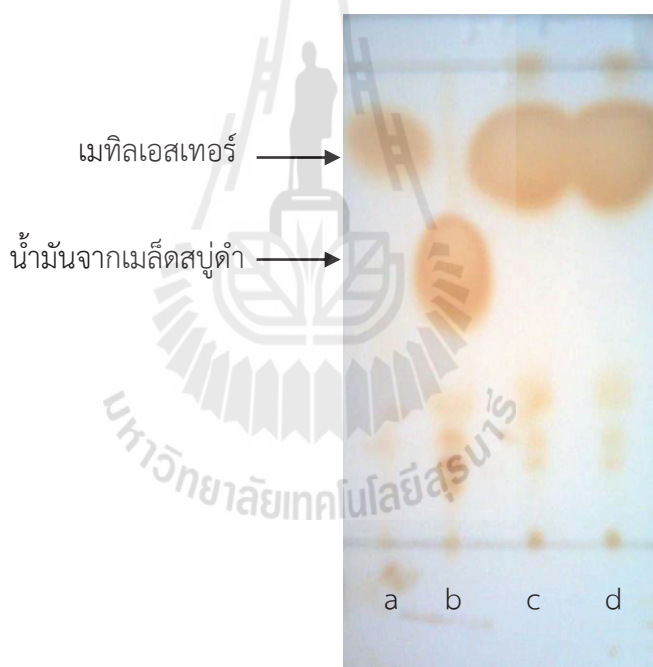


รูปที่ 3.9 เพลตโครมาโทกราฟีแผ่นบางของ (b), (c) และ (d) ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำบนตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY ที่เวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ เทียบกับ

(a) สารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ (b) 1 ชั่วโมง (c) 2 ชั่วโมง และ (d) 3 ชั่วโมง สภาวะของการทดลอง : อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน = 16:1, อุณหภูมิ = 65 °C

เพื่อการเปรียบเทียบ ได้ทำการศึกษาค่าการแปลงผันของน้ำมันจากเมสต์สบู่ดำกับผลที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือสารละลาย NaOH โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 1 และ 3 ชั่วโมง และผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเฟลตโครมาโทกราฟีแผ่นบางของของผลิตภัณฑ์ แสดงไว้ในรูปที่ 3.10 พบว่าปฏิกิริยาจากทั้งสองเวลาให้การแปลงผันที่สมบูรณ์

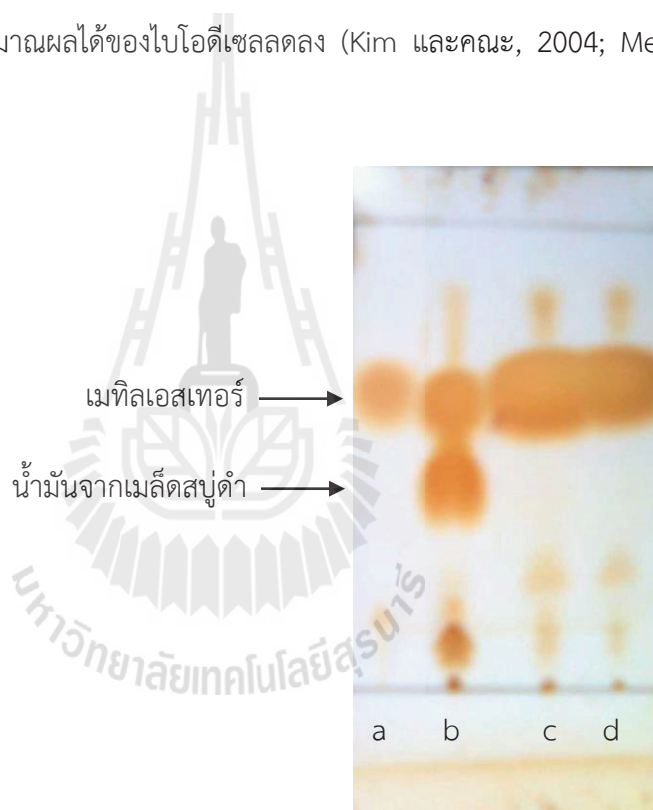
สรุปได้ว่าการแปลงผันของน้ำมันจากเมสต์สบู่ดำบนตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY ด้วยเวลาการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 3 ชั่วโมง ให้ผลเหมือนกับจากการใช้สารละลาย NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะเวลาการทำปฏิกิริยาสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยารวิวิพันธ์ ในปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชันมักจะนานกว่าเวลาที่ใช้สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ดังนั้น จึงต้องมีการพัฒนาต่อไปเพื่อเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา



รูปที่ 3.10 เฟลตโครมาโทกราฟีแผ่นบางของ (c) และ (d) ผลิตภัณฑ์จาก ปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NaOH ที่เวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ เทียบกับ (a) เมทิลเอสเทอร์มาตรฐาน และ (b) น้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ (c) 1 ชั่วโมง และ (d) 3 ชั่วโมง สภาวะของการทดลอง: อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน = 16:1, อุณหภูมิ = 65 °C

### 3.3.2.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน

ตามแผนภาพที่ 3.1 อัตราส่วนโดยโมลตามทฤษฎีระหว่างเมทานอลต่อไตรกลีเซอไรด์สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน คือ 3:1 อย่างไรก็ตาม ค่าดังกล่าวเป็นของปฏิกิริยาที่อยู่ในสภาวะสมดุล ถ้าต้องการเลื่อนให้สมดุลไปทางขวา ต้องใช้ปริมาณเมทานอลที่มากเกินไป เพื่อให้สมดุลเลื่อนไปในทางที่มีการแปลงผันมากขึ้นและทำให้ได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้น ในส่วนนี้จึงทำการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน โดยใช้ค่าอัตราส่วนเท่ากับ 9:1, 16:1 และ 20:1 และติดตามผลิตภัณฑ์จากอัตราส่วนเหล่านี้โดยใช้โครมาโทกราฟีแผ่นบาง ผลจากการศึกษาแสดงไว้ในรูปที่ 3.11 แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยายังไม่สมบูรณ์ ถ้าใช้อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 9:1 แต่การแปลงผันจะสมบูรณ์เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลค่าอื่น แม้ว่า การใช้ปริมาณของเมทานอลมากเกินไป จะไม่มีผลต่อการแปลงผัน แต่ก็มีผลทำให้การแยกกลีเซอรอลออกจากผลิตภัณฑ์ลำบากมากขึ้น เนื่องจากมีการละลายเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลลดลง (Kim และคณะ, 2004; Meher และคณะ, 2006)



รูปที่ 3.11 เพลตโครมาโทกราฟีแผ่นบางของผลิตภัณฑ์จาก ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ ด้วย  $12K/NaY$  atอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน 9:1 (b), 16:1 (c) และ 20:1 (d) เปรียบเทียบกับเมทิลเอสเทอร์มาตรฐาน (a) สภาวะของการทดลอง : เวลาการทำปฏิกิริยา = 3 ชั่วโมง อุณหภูมิ =  $65^{\circ}C$



ตารางที่ 3.2 เปรียบเทียบปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลที่วิเคราะห์จากแก๊สโครมาโทกราฟี จากผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาที่มีการแปรค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลที่ให้ค่าปริมาณผลได้สูงสุดคือ 16:1 การที่ต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันที่มีค่าสูง เนื่องจากต้องเอาชนะข้อจำกัดของการถ่ายเทมวลสาร อย่างไรก็ตาม อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่มากเกินไป จะมีผลทำให้เกิดการย้อนกลับในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

ตารางที่ 3.2 ปริมาณผลได้ไบโอดีเซล จากตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY เมื่อใช้ค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันที่ต่างกัน และ ปริมาณผลได้ไบโอดีเซลจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ NaOH

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมล เมทานอลต่อน้ำมัน	ปริมาณผลได้ไบโอดีเซล (เปอร์เซ็นต์ )
12K/NaY	9:1	42.6
	16:1	73.4
	20:1	71.6
NaOH	16:1	68.6

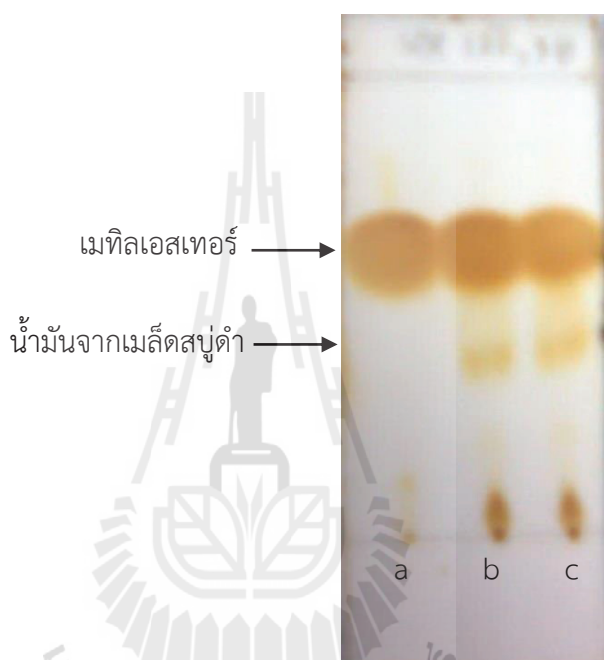
ยิ่งไปกว่านั้น ปริมาณผลได้จากการใช้ NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่สภาวะเดียวกัน กลับมีค่าน้อยกว่าปริมาณผลได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY ทั้งนี้อาจเป็นเพราะกรดในน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำอาจมีค่าสูง ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่เกิดสบู่ ทำให้มีการลดลงของปริมาณผลได้ไบโอดีเซล

### 3.3.3 การศึกษาการถูกชะหลุดออกของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.3.3.1 การทดสอบการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

ในเบื้องต้น ได้ทำการทดสอบปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ต้องมีเสถียรภาพ สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายรอบ โดยไม่มีการลดประสิทธิภาพอย่างมีนัยสำคัญ รูปที่ 3.12 แสดงเพคโตรมาโทกราฟีแผ่นบางของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY ที่ใช้แล้ว ผลิตภัณฑ์มีส่วนที่เป็นน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำผสมอยู่กับเมทิลเอสเทอร์ แสดงว่าปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ การที่ค่าการแปลงผันจากตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY ที่ใช้แล้ว ต่ำกว่าค่าการแปลงผันที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา

12K/NaY ที่เตรียมใหม่ แสดงว่าน่าจะมีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา สาเหตุหนึ่งของการเสื่อมสภาพคือการหลุดออกไปของสปีชีส์ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา

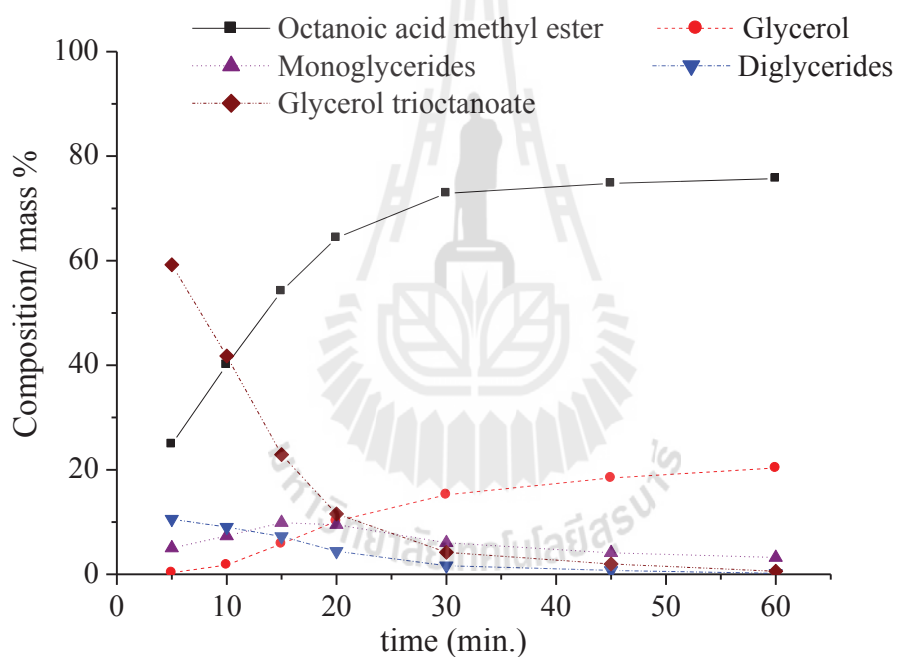


รูปที่ 3.12 เพลตโครมาโทกราฟีแผ่นบางของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY ที่ใช้แล้ว (b และ c) เปรียบเทียบกับเมทิลเอสเทอร์มาตรฐาน (a) สภาวะของการทดลอง: อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน = 16:1, เวลาการทำปฏิกิริยา = 3 ชั่วโมง อุณหภูมิ = 65 °C

### 3.3.3.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลไตรอ็อกตะโนเอต

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันประกอบด้วยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่อเนื่องกัน และย้อนกลับได้ ดังแสดงในสมการที่ 3.1-3.3 และของผสมของสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยามีองค์ประกอบที่เป็นทั้งโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ อัลคิลเอสเทอร์ และกลีเซอรอล องค์ประกอบเหล่านี้ ก็สามารถพบได้ในผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลไตรอ็อก

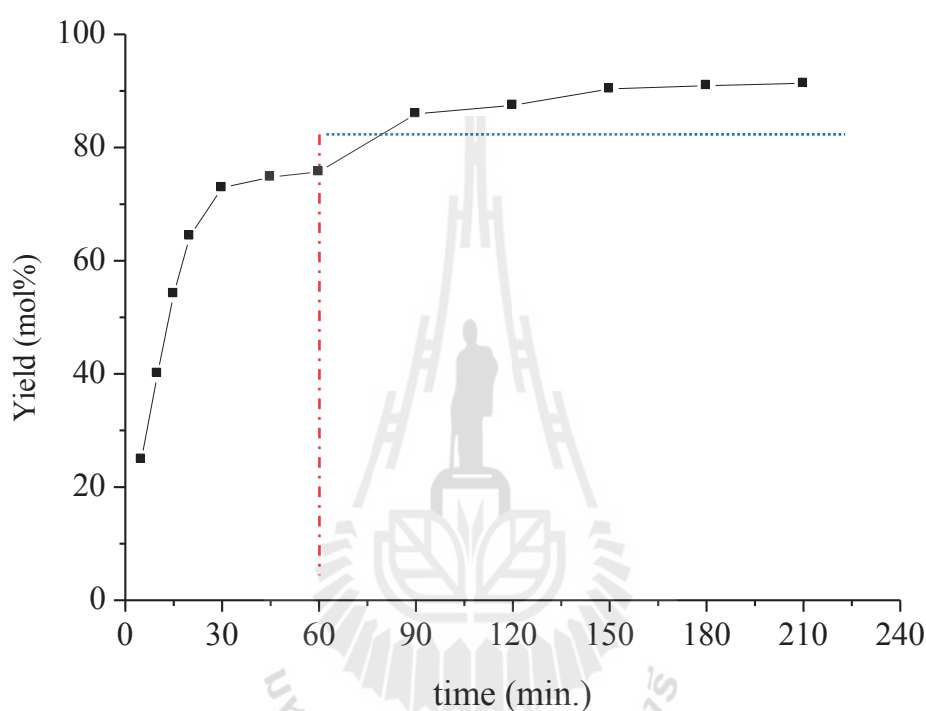
ตะโนเอตบน 12K/NaY ผลที่แสดงในรูปที่ 3.13 แสดงให้เห็นว่ากลีเซอรอลไตรอ็อกตะโนเอตประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ที่เวลา 5 นาทีของปฏิกิริยา และหลังจากนั้นจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเหลือเพียง 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ในช่วงเวลา 5 ถึง 30 นาที หลังจากนั้นจะลดลงต่ออย่างช้า ๆ และเหลือเพียง 1-2 เปอร์เซ็นต์โดยโมล หลังจาก 60 นาที เมทิลเอสเทอร์ของกรดอ็อกตะโนอิกเป็นผลิตภัณฑ์หลัก มีประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์โดยโมลในเวลา 5 นาที และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนคงที่ประมาณ 75 เปอร์เซ็นต์โดยโมลในเวลา 30 นาที ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดอ็อกตะโนอิกสูงสุด คือ 75 เปอร์เซ็นต์ เกิดขึ้นเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 60 นาที ผลิตภัณฑ์ตัวอื่นคือกลีเซอรอลซึ่งเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ และมีค่าประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ในเวลา 60 นาที สำหรับโมนอกกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ และปริมาณผลได้ เพิ่มขึ้น ในเวลา 15 นาทีแรก และหลังจากนั้นจะลดลงช้า ๆ ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเมทิลเอสเทอร์ของกรดอ็อกตะโนอิกและกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น เพราะการแปลงผันของกลีเซอไรด์ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาของกรดอ็อกตะโนอิกและกลีเซอรอล



รูปที่ 3.13 องค์ประกอบในของผสมของจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เกิดอย่างเป็นลำดับของกลีเซอรอล ไตรอ็อกตะโนเอตกับเมทานอล เมื่อใช้ของ 12K/NaY.

หลังจาก 60 นาที ได้แยกตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY ออกจากของผสมจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอล ไตรอ็อกตะโนเอต แล้วปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาต่อไปโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และเก็บตัวอย่างที่เวลาของการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 90, 120, 160, 180 และ 210 นาที และคำนวณหา

ค่าปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ของกรดอีออกตะโนอิก ผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.14 เมทิลเอสเทอร์ของกรดอีออกตะโนอิกมีการเพิ่มขึ้น และเกิดปริมาณผลได้ แม้ว่าจะทำการทดลองโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดลองนี้ ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ ปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ของกรดอีออกตะโนอิกน่าจะคงที่ แต่การที่ปริมาณผลได้เพิ่ม แสดงว่าต้องสปีชีส์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสารละลาย โดยสปีชีส์ดังกล่าวน่าจะเกิดจากการหลุดออกของโพแทสเซียมเข้ามาอยู่กับของผสมของสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยา โดยสปีชีส์ที่หลุดออกมาจาก  $12K/NaY$  ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ผลที่ได้นี้สามารถอธิบายการลดลงของประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของ  $12K/NaY$  ที่ใช้แล้ว



รูปที่ 3.14 องค์ประกอบของ ของผสมของสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันที่เกิดต่อเนื่องของกลีเซอรอล ไตรอีออกตะโนเอตกับเมทานอล เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $12K/NaY$

### 3.4 สรุป

น้ำมันที่สกัดจากเมล็ดสบู่ดำที่ปลูกในจังหวัดนครราชสีมา ใช้สารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ประกอบด้วยโพแทสเซียม ที่อยู่บนตัวรองรับ  $NaY$  ( $K/NaY$ ) จากการศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพแทสเซียม 4, 8 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการทำให้อิออนด้วยสารละลายของ  $CH_3COOK/CH_3COOH$  บน  $NaY$  สามารถป้องกันการยุบตัวของโครงสร้างของซีโอไลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $12K/NaY$  ให้ปริมาณ

ผลได้ไบโอดีเซลสูงที่สุด คือเท่ากับ 73.4 เปอร์เซ็นต์ ภายใต้เวลาการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง อุณหภูมิของการทดลองเท่ากับ 65°C และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันเท่ากับ 16:1 ปริมาณผลได้นี้สูงกว่าค่าที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ NaOH ภายใต้สภาวะเดียวกัน ซึ่งให้ค่าเท่ากับ 68.6 เปอร์เซ็นต์ ตัวเร่งปฏิกิริยารวพิษพันธุ์อื่นที่มีโพแทสเซียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เตรียมจากสารตั้งต้นโพแทสเซียมไนเตรตบนซีโอไลต์ NaY ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว มีประสิทธิภาพการทำงานลดลงเนื่องจากสปีชีส์ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาถูกชะออกไปสู่ของผสมของสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยา

### 3.5 บรรณานุกรม

- Alonso, D. M., Mariscal, R., R. Moreno-Tost, Zafra Poves, M. D. and Granados, M. L. (2007). Potassium leaching during triglyceride transesterification using  $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts. **Catalysis Communications**. 8: 2074-2080
- Chung, K-H. and Park, B-G. (2009). Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysts with different acidity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 15: 388-392.
- Demirbas, A. (2007). Importance of biodiesel as transesterification fuel. **Energy Policy**. 35: 4661-4670.
- Flanigen, E. M., Khatami, H. H. and Szymanski, A. (1971). **Molecular Sieves I. Advance Chemical Series** vol. 101. In: Gould, R.F. (Ed.). American Chemical Society, Washington, DC, pp. 201-205.
- Frost, R. L., Locos, O. B., Kristof, J. and Klopogge, J. T. (2001). Infrared spectroscopic study of potassium and cesium acetate-intercalated kaolinites. **Vibrational Spectroscopy**. 26: 33-42.
- Gerpen, J. V. (2005). Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**. 86: 1097-1107.
- Ginter, D. M., Bell, A. T. and Radke, C. J. (1992). The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica. **Zeolites**. 12: 742-749.
- Kim, H-J., Kang, B-S, Kim, M-J., Park, Y-M., Kim, D-K., Lee, J-S. and Lee, K-Y. (2004). Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**. 93-95: 315-320.

- Liu, X., Piao, X. Wang, Y., Zhu, S. and He, H. (2008). Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. **Fuel**. 87, 1076-1082.
- Ma, F. and Hanna, M.A. (1999). Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. 70: 1-15.
- Macleod, C.S., Harvey, A.P., Lee, A.F. and Wilson, K. (2008). Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**. 135: 63-70.
- Marchetti, J. M., Miguela, V.U. and Errazua, A. F. (2007). Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 11: 1300-1311
- Meher, L.C., Vidya, S.D. and Naik, S.N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 10: 248-268.
- Meyer, O., Roessner, F., Rakoczy, R.A. and Fischer, R.W. (2010). Impact of Organic Interlayer Anions in Hydrotalcite Precursor on the performance of Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides. **ChemCatChem**. 2: 314-321.
- Narasimharao, K., Lee, A. and Wilson, K. (2007). Catalysts in production of biodiesel: A review. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. 1: 19- 30.
- Noiroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, A. and Jai-In, S. (2009). A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. **Renewable Energy**. 34: 1145-1150.
- Rayalu, S. S., Udhoji, J. S., Meshram, S. U., Naidu, R. R. and Devotta, S. (2005). Estimation of crystallinity in flyash-based zeolite-A using XRD and IR spectroscopy. **Current Science**. 89: 2147-2151.
- Saceda, Jan-Jezreel F., Rizalinda L. de Leon., Rintramee, K., Prayoonpokarach, S. and Wittayakun, J. (2011). Properties of silica from rice husk and rice husk ash and their utilization for zeolite Y synthesis. **Quimica Nova**. XY:1-4.
- Srivastava, A. and Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 4:111-133.

- Suppes, G. J., Dasari, M. A., Duskocil, E. J., Mankidy, P. J. and Goff, M. J. (2004). Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 257: 213–223.
- Sukhawanit, C., Srinophakun, P. and Matsumura, M. (2004). Biodiesel Production from crude sunflower oil. **Journal of Research in Engineering and Technology**. 1: 141-150.
- Sun, L. B., Gong, L., Liu, X. Q., Gu, F. N., Chun, Y. and Zhu, J. H. (2009). Generating Basic Sites on Zeolite Y by potassium species Modification: Effect of base Precursor. **Catalysis Letters**. 132: 218-224.
- Van Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**. 86: 1097–1107.
- Wittayakun, J., Khemthong, P. and Prayoonpokharach, S. (2008). Synthesis and characterization of zeolite NaY from rice husk silica. **Korean Journal of Chemical Engineering**. 25: 861-864.
- Xie, W. and Li, H. (2006). Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry**. 255: 1–9.
- Xie, W., Huang, X. and Li, H. (2007). Soybean oil methyl ester preparation using NaX zeolite loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**. 98: 36–939.
- Xu, B., Rotunno, F., Bordiga, S., Prins, R. and van Bokhoven, J. A. (2006). Reversibility of structural collapse in zeolite Y: alkane cracking and characterization. **Journal of Catalysis**. 241: 66-73.
- Xue, W., Zhou, Y.C., Song, B.A., Shi, X., Wang, J., Yin, S.T., Hu, D.Y., Jin, L.H. and Yang, S. (2009). Synthesis of biodiesel from *Jatropha curcas* L. seed oil using artificial zeolites loaded with CH<sub>3</sub>COOK as a heterogeneous catalyst. **Natural Science**. 1: 55-62.
- Zhu, J. H., Wang, Y., Chun, Y. and Wang, X. S. (1998). Dispersion of potassium nitrate and the resulting basicity on alumina and zeolite NaY. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**. 94: 1163-1169.



## บทที่ 4

### การวิเคราะห์ลักษณะของโพแทสเซียมที่เติมลงบนซิลิกาจากแกลบข้าวและซีโอไลต์ NaY และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ

การศึกษาในส่วนนี้ เป็นการใช้ประโยชน์ของซิลิกาจากแกลบข้าว (RHS) และซีโอไลต์ NaY เพื่อเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ สปีชีส์ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา คือ โพแทสเซียม โดยปริมาณที่ใช้คือ 9-12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักโดยเติมลงบนตัวรองรับ ด้วยการใช้สารละลายบัฟเฟอร์อะซิเตต (B) และสารละลายอะซิเตต (A) เป็นสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะนำไปวิเคราะห์ลักษณะโดยการใช้ XRD การดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน และ FTIR การศึกษาพบว่าการเติมโลหะไม่มีผลต่อโครงสร้างของ NaY อย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งตรงข้ามกับใน RHS ที่มีจากการยุบตัวของโครงสร้างทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD พื้นที่ผิว BET ของ RHS ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ จาก  $301 \text{ m}^2/\text{g}$  เป็น  $11 \text{ m}^2/\text{g}$  และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ก็ลดลงด้วย ในทางตรงกันข้าม NaY ที่เติมด้วย โพแทสเซียมปริมาณต่าง ๆ จะมีพื้นที่ผิว BET ลดลงตามการเพิ่มปริมาณการเติมโลหะ จาก  $927 \text{ m}^2/\text{g}$  (สำหรับ NaY) เป็น  $299 \text{ m}^2/\text{g}$  (สำหรับ 12K/NaY-B) ปริมาณการเติมโลหะที่น้อยที่สุดที่ทำให้ค่าการแปลงพื้นที่สมบูรณ์ของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำไปเป็นไบโอดีเซลคือ 11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยสารตั้งต้นของโพแทสเซียมคือ สารละลายบัฟเฟอร์อะซิเตต

#### 4.1 บทนำ

เหตุผลหลักที่นักวิจัยหันมาให้ความสนใจการพัฒนา และใช้ประโยชน์จากแหล่งพลังงานที่ไม่มีวันหมด คือการเปลี่ยนแปลงสภาพอากาศที่มีความแปรปรวนมากขึ้น การเพิ่มขึ้นของราคาน้ำมัน และการหมดไปของแหล่งเชื้อเพลิงที่มาจากฟอสซิล แหล่งพลังงานที่ใช้ไม่มีวันหมด อันหนึ่ง ที่หลาย ๆ ประเทศให้ความสนใจคือเชื้อเพลิงจากชีวภาพ เนื่องจากการขนส่งเป็นส่วนหลักที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยแก๊สที่เป็นมลพิษออกสู่ชั้นบรรยากาศ การนำเชื้อเพลิงชีวภาพมาใช้แทนเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียม เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและเป็นแหล่งพลังงานที่น่ากลับมาใหม่ได้ และลดการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกเนื่องจากเป็นวงจรปิดของแก๊ส  $\text{CO}_2$  (Narasimharao et al., 2007)

การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ เป็นวิธีการที่น่าสนใจในการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจาก สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ออกมาจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายและลดการเกิดน้ำเสียจากการล้าง และการแยกของไบโอดีเซลจากกลีเซอรอลก็ทำได้ง่าย (Singh Chouhan, 2011) มีการศึกษาการใช้วัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซล วัสดุตัวหนึ่งที่เป็นที่สนใจ

คือ ซีโอไลต์ ซึ่งเป็นวัสดุที่เป็นผลึกอะลูมิโนซิลิเกตประกอบด้วยหน่วยย่อยเตตระฮีดรอล [SiO<sub>4</sub>] หรือ [AlO<sub>4</sub>] ที่เชื่อมต่อกันด้วยการใช้อะตอมออกซิเจนร่วมกัน ซีโอไลต์สามารถเป็นทั้งตัวรองรับ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาหลายชนิด สมบัติกรด-เบสของซีโอไลต์สามารถปรับแปรได้โดยการเปลี่ยนอัตราส่วน Si/Al ในโครงข่ายหลักหรือโดยการเปลี่ยนชนิดและปริมาณของแคตไอออนที่อยู่นอกโครงข่ายของโครงสร้าง

ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่เป็นเบส จะเหมาะสมกว่าการเร่งปฏิกิริยาโดยกรด เพราะให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่เร็วกว่า (Lee, 2009) ดังนั้น ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งเบสมากกว่า จะดีกว่าสำหรับปฏิกิริยา และการเพิ่มตำแหน่งเบสทำได้ง่ายโดยการทำให้อิออนบวกด้วยสารตั้งต้นของตัวเร่งที่ต้องการ

ในบทที่ผ่านมา ได้นำเสนอการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการใช้สารละลายโพแทสเซียมมาทำให้ไอออนบวกบนซีโอไลต์ NaY สำหรับการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำไปเป็นไบโอดีเซล โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้สารตั้งต้นของโพแทสเซียมที่เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่เป็นของผสมระหว่าง CH<sub>3</sub>COOK/CH<sub>3</sub>COOH หลังจากทำให้ซีโอไลต์ NaY ที่ไอออนบวกแล้ว แห้งและแคลไซน์ที่ 400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โครงสร้างของซีโอไลต์ไม่ถูกทำลาย เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพแทสเซียมที่เติมลงบน NaY เท่ากับ 4, 8, และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (แทนด้วยสัญลักษณ์ 4K/NaY, 8K/NaY และ 12K/NaY ตามลำดับ) ตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/NaY ให้ค่าการแปลงผันที่สมบูรณ์ของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ และค่าผลได้ไบโอดีเซลสูงสุด คือ 73.4 % โดยใช้สภาวะต่อไปนี้: อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมัน 16:1, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 w/w%, เวลาการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง และ อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา of 65 °C

การศึกษาในส่วนนี้เปรียบเทียบลักษณะ และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมที่เตรียมโดยการทำให้อิออนบวก โดยตอนแรกจะเปรียบเทียบผลของตัวรองรับ โดยการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพแทสเซียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เติมลงบนซิลิกาจากแคลบข้าว (RHS) และซีโอไลต์ NaY จากนั้น ศึกษาผลของสารตั้งต้นของโพแทสเซียมโดยการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพแทสเซียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เตรียมจากสารละลายบัฟเฟอร์ของโพแทสเซียมอะซิเตต (B) และสารละลายอะซิเตต (A) ทั้งบน RHS และ NaY การศึกษาทั้งหมดจะมีการวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการใช้เทคนิค XRD และเทคนิคการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน ในส่วนสุดท้ายจะศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการเพิ่มโพแทสเซียมในปริมาณที่น้อยกว่า 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ 9 10 และ 11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อหาปริมาณโพแทสเซียมที่น้อยที่สุด ที่ให้ค่าการแปลงผันที่สมบูรณ์ของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ ไปเป็นไบโอดีเซล

## 4.2 การทดลอง

### 4.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การสกัดซิลิกาจากแกลบข้าวและการสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaY ทำตามวิธีในเอกสารอ้างอิง (Wittayakun, 2008) จากนั้นใช้ RHS และ NaY เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา การทำให้ตัวรองรับเอิบชุ่มด้วยสปิซีส์ที่ว่องไว ใช้วิธีการทำให้เอิบชุ่มแบบเปียก โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย โปแทสเซียมอะซิเตต ( $\text{CH}_3\text{COOK}$ , UNILAB) และกรดอะซิติกเข้มข้น ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , J.T. Baker) และสารละลายโปแทสเซียมอะซิเตต เท่านั้น เตรียมด้วยความเข้มข้นที่แตกต่างเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโปแทสเซียม 9, 10, 11, และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบน RHS และ NaY สำหรับการเตรียม จะต้องใช้สารละลาย 2.0 มิลลิลิตร และ 1.0 มิลลิลิตร ของสารละลายของสารตั้งต้นสำหรับ RHS และ NaY อย่างละ 1.0 กรัม ตามลำดับ โดยเมื่อเติมสารละลายแล้ว จะได้ของผสมระหว่างผงของของตัวรองรับในสารละลาย หลังจากการทำให้เอิบชุ่มแล้ว แยกส่วนที่เป็นของแข็งออกมา แล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นทำให้แห้งในเตาอบที่  $80^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำของแข็งที่แห้งแล้วมาบด และแคลไซน์ที่  $400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

การศึกษาการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโปแทสเซียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบน RHS และ NaY หลังการแคลไซน์แล้วในเบื้องต้น คือดูจากภาพที่ใช้ทั้งกล้องถ่ายภาพส่วนตัวแบบดิจิทัล จากนั้น ทำการวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ดังที่กล่าวไว้ในบทที่ 3 หาพื้นที่ผิวและไอโซเทอซีรมของการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการใช้ การดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน ด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP 2010 ก่อนการวิเคราะห์จะกำจัดแก๊สที่ถูกดูดซับอยู่บนตัวอย่างด้วยการให้ความร้อนที่  $300^\circ\text{C}$  ภายใต้สุญญากาศ (ความดันน้อยกว่า  $50\ \mu\text{mmHg}$ ) การวิเคราะห์การดูดซับ-การคายทำที่อุณหภูมิไนโตรเจนเหลว ( $-196^\circ\text{C}$ ) โดยปล่อยให้แก๊สไนโตรเจนดูดซับบนตัวอย่างจนทำให้อิ่มตัวด้วย ( $P/P_0 = 1$ ) หลังจากจุดที่อิ่มตัวแล้ว ทำให้ไนโตรเจนหลุดออกมาคืนโดยการลดความดันลง แล้วบันทึกปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ดูดซับและหลุดออกที่ความดันเฉพาะแต่ละจุด

การหาปริมาณของโปแทสเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ คือนำตัวอย่างมาละลายในสารละลายกรดที่ประกอบด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 37% กรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) 65% และกรดบอริก ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 4% และทำการย่อยด้วยเครื่องย่อยไมโครเวฟ แล้วนำตัวอย่างที่ผ่านการย่อยแล้วมาเจือจางให้มีความเข้มข้นในช่วง 3-10 ppm การวัดความเข้มข้นของโปแทสเซียม ใช้เครื่อง Perkin Elmer Analyst 100 เทคนิคเปลวไฟ (flame technique) ด้วยความยาวคลื่น  $766.5\ \text{nm}$

การวิเคราะห์ความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำโดยใช้เทคนิคการคายคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (temperature-programmed desorption of  $\text{CO}_2$  หรือ  $\text{CO}_2$ -TPD) โดยใช้

เครื่อง BELCAT-B อุณหภูมิที่เกิดการหลุดออกของโมเลกุลที่ดูดซับ ในกรณีนี้คือ CO<sub>2</sub> และปริมาณของ CO<sub>2</sub> ที่หลุดออก จะสัมพันธ์กับความแข็งแรง ปริมาณของตำแหน่งเบส ตามลำดับ ในการวิเคราะห์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 g บรรจุในที่ใส่ตัวอย่าง และคลุมด้วยใยคอตทอน จากนั้นให้ความร้อนแก่ตัวอย่างด้วยอัตรา 10 องศาต่อนาที ภายใต้การไหลของแก๊สฮีเลียม จากอุณหภูมิห้อง จนถึง 500 °C แล้วคงไว้ที่ 60 นาที จากนั้น ทำให้เย็นลงจนถึง 50 °C แล้วปล่อยแก๊ส CO<sub>2</sub> ที่ผสมกับแก๊สเฉื่อย (1% ใน 99% He) ด้วยอัตรา 30 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้เกิดการดูดซับจนอิ่มตัว หลังจากนั้นทำการไล่แก๊สที่ไม่ดูดซับออกไป ด้วยฮีเลียมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 10 องศาต่อนาที จนถึง 810 °C กราฟ CO<sub>2</sub>-TPD เป็นการพล็อตระหว่างความเข้มของสัญญาณกับอุณหภูมิ ปริมาณความเป็นเบสหาได้จากการหาพื้นที่ใต้กราฟ

#### 4.2.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของ น้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ

ตัวแปรในการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ จะเหมือนกับในบทที่ 3 ก่อนการศึกษาจะอบตัวเร่งปฏิกิริยาให้แห้งที่ 100°C นาน 12 ชั่วโมง และบด จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่บดแล้ว 0.2 กรัมมาผสมกับน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ 5.0 กรัม และเมทานอล 2.9 กรัมในขวดก้นกลมขนาด 50 มิลลิลิตร แล้วให้ความร้อนแก่ขวดก้นกลมด้วยอ่างน้ำร้อนที่ 65 °C พร้อมกับคนของผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้ว ทำของผสมให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง และแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยการปั่นเหวี่ยง จากนั้นเทของผสมของผลิตภัณฑ์ลงในกรวยสำหรับการสกัด ปิด และตั้งทิ้งไว้ค้างคืนเพื่อให้เกิดการแยกชั้นกันอย่างสมบูรณ์ เก็บตัวอย่างที่เป็นของเหลวในชั้นบน ซึ่งก็คือไบโอดีเซล และกำจัดเมทานอลที่เหลือด้วยการใช้เครื่องระเหยแบบหมุน

ในเบื้องต้น ได้ประมาณค่าการแปลงผันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำไปเป็นไบโอดีเซลโดยใช้โครมาโตกราฟีแผ่นบาง (TLC) เหมือนที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.2.5 โดยนำไบโอดีเซลที่ได้จากปฏิกิริยามาจุดบนเพลต TLC (Silica Gel 60 F254; Merck, Darmstadt, Germany) แล้วนำเพลตไปตั้งบนตัวทำละลายตัวพา ที่เป็นของผสมระหว่างปิโตรเลียมอีเทอร์ 8.5 มิลลิลิตร (เกรดวิเคราะห์ หรือ AR ผลิตโดยบริษัท JT Baker) ไดเอทิลอีเทอร์ 1.5 มิลลิลิตร (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, เกรด AR grade ผลิตโดยบริษัท QRc) และกรดอะซิติกกลาเซียล 0.1 มิลลิลิตร เมื่อตัวทำละลายตัวพา ได้พาสารไปถึงขีดที่กำหนด แล้ว นำมาทำให้แห้ง แล้วทำให้เห็นจุดโดยนำไปเย็บกับไอของไอโอดีน (จากบริษัท UNICHROM) บันทึกภาพของเพลต TLC หลังจากเจอไอของไอโอดีน ด้วยกล้องถ่ายภาพแบบดิจิทัล

การหาค่าผลได้ไบโอดีเซลซึ่งเป็นผลรวมของเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ทำได้โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Hewlett Packard, GC-HP 6890 Plus) ที่มีตัววัดเป็นแบบการไอออนซ์ด้วยเปลวไฟ (FID) และคอลัมน์คะปิลลารีแบบ HP-INNOWAX polyethylene glycol ยาว 30 เมตร และมีเส้นผ่าศูนย์กลางด้านในเท่ากับ 0.32 มิลลิเมตรและความหนาของฟิล์มเท่ากับ 0.15 ไมโครเมตร โดยตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นของคอลัมน์ให้เท่ากับ 140 °C ทิ้งไว้นาน 3 นาที ก่อนจะเพิ่มอุณหภูมิให้เป็น

240 °C ด้วยอัตรา 10 °C ต่อ นาที และคงไว้เป็นเวลา 10 นาที ค่าผลได้ไบโอดีเซลซึ่งเป็นผลรวมของเมทิลเอสเทอร์ทั้งหมด คำนวณด้วยการใช้สมการข้างล่าง

$$yield = \frac{C_{ester} \times n}{\rho_{oil}} \times 100\%$$

where  $C_{ester}$  is the concentration of เมทิลเอสเทอร์ in g/มิลลิลิตร; n is the diluted multiple of เมทิลเอสเทอร์, which is the total ปริมาตรของ the n-hexane และ the internal สารละลายมาตรฐาน divided by the volume of เมทิลเอสเทอร์ sample;  $\rho_{oil}$  is the density of น้ำมันจาก เมล็ดสบู่ดำ which was 0.91 g/มิลลิลิตร.

เมื่อ  $C_{ester}$  คือความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์ในหน่วย กรัมต่อมิลลิลิตร n คือผลคูณการเจือจางของ เมทิลเอสเทอร์ ซึ่งคำนวณได้จากการใช้ปริมาตรรวมของนอร์มัลเฮกเซนและสารละลายมาตรฐานแบบ ภายใน สารด้วยปริมาตรของตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์  $\rho_{oil}$  คือความหนาแน่นของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ ซึ่งเท่ากับ 0.91 กรัมต่อมิลลิลิตร

### 4.3 ผลการทดลองและการอภิปรายผล

#### 4.3.1 ลักษณะของ RHS ที่เตรียมโดยทำให้เอิบชุ่มด้วย $CH_3COOH/CH_3COOK$ และ $CH_3COOK$

รูปที่ 4.1 เป็นภาพถ่ายจากกล้องถ่ายภาพแบบดิจิทัลของ RHS และ RHS ที่เติมโดยทำให้เอิบชุ่มด้วยโพแทสเซียมด้วยการใช้สารละลายบัฟเฟอร์  $CH_3COOK/CH_3COOH$  (12K/RHS-B) และสารละลาย  $CH_3COOK$  (12K/RHS-A) หลังจากนำแก้วบ่มมาปิดด้วยการใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 M และแคลไซน์ที่ 550 °C ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือซิลิกา ( $SiO_2$ ) ที่มีลักษณะเป็นผงสีขาว (รูปที่ 1a) ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/RHS-B หลังจากการแคลไซน์คือเป็นผงสีขาวที่มีจุดดำกระจายอยู่อย่างสม่ำเสมอ (รูปที่ 1b) แสดงว่าเป็นสารประกอบคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวจากความร้อนของอะซิเตตและกรดอะซิติก แล้วถูกจับไว้ในซิลิกา การที่สารประกอบคาร์บอนถูกจับไว้ได้ เนื่องจากเกิดการยุบตัวของรูพรุนของซิลิกาการระหว่างที่ได้รับความร้อน ปฏิกิริยาการนี้จะได้เร็วขึ้นถ้ามีโพแทสเซียมอยู่ด้วย เพราะจะทำให้เกิดการหลอมตัวของซิลิกาที่ผิวหน้า และเปลี่ยนจากอสัณฐานไปเป็นผลึกคริสโตบาลิต การเปลี่ยนแปลงนี้จะทำให้พื้นที่ผิวของซิลิกาตกลงอย่างมาก อย่างไรก็ตาม การกระจายตัวของอนุภาคที่มีสีดำจะมีมากกว่าในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/RHS-A หลังการแคลไซน์ ซึ่งจะเห็นมีบริเวณที่เป็นสีเทาและน้ำตาลผสมอยู่กับผงสีขาว (รูปที่ 1c) ถ้าเปรียบเทียบลักษณะจากภาพถ่ายของ 12K/RHS-B และ 12K/RHS-A จะเห็นได้ว่าการเติมโพแทสเซียมโดยใช้ สารละลายของโพแทสเซียมอะซิเตตบน RHS ทำให้ได้เกิดคาร์บอนได้มากกว่าในกรณีที่ใช้สารละลายบัฟเฟอร์อะซิเตต แสดงว่าการยุบตัวของรูพรุนเกิด



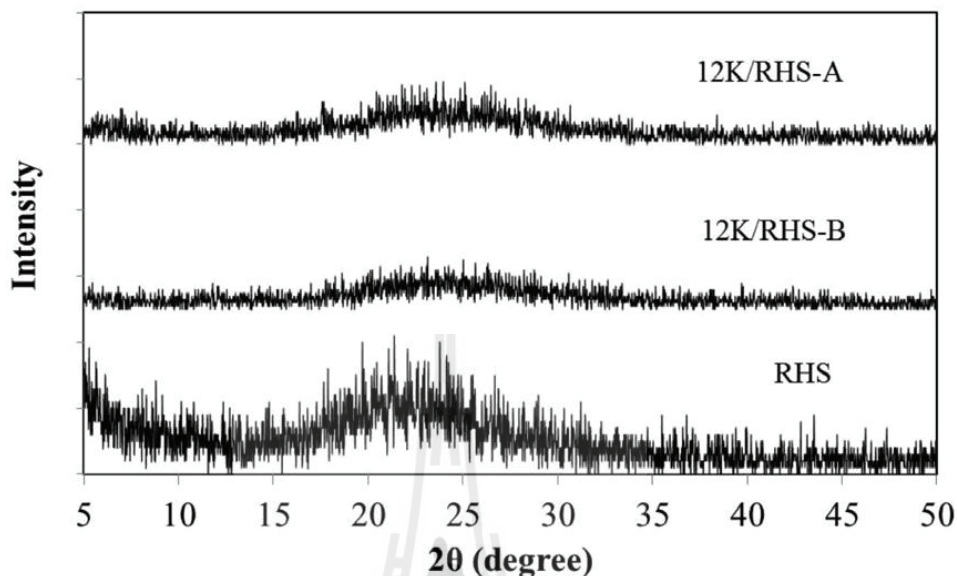
ได้เร็วกว่า ถ้าเกิดการยุบตัวของโครงสร้างรูพรุน โปแทสเซียมออกไซด์ที่เกิดขึ้นหลังจากการแคลไซน์ก็ถูกจับไว้ข้างในซิลิกาด้วย ทำให้สารตั้งต้นในปฏิกิริยาไม่สามารถเข้าถึงได้ ทั้งนี้ การเปลี่ยนแปลงเฟสพื้นที่ผิว และปริมาณของตำแหน่งเบส จะยืนยันได้ด้วยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD การดูดซับแก๊ส ไนโตรเจน และ  $\text{CO}_2$ -TPD



รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายจากกล้องถ่ายภาพแบบดิจิทัลของ (a) ซิลิกาจากแกลบข้าว (RHS) (b) ตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/RHS-B จากการทำให้ RHS เอิบชุ่มด้วยสารละลายบัฟเฟอร์  $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}$  แล้วแคลไซน์ที่  $400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และ (c) ตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/RHS-A จากการทำให้ RHS เอิบชุ่มด้วยสารละลาย  $\text{CH}_3\text{COOK}$  แล้วแคลไซน์

รูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัม XRD ของ RHS 12K/RHS-B และ 12K/RHS-A สเปกตรัมของ RHS มีเพียงพีคที่กว้าง ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของเฟสอสัณฐาน หลังจากการแคลไซน์พีคที่กว้าง มีความเข้มลดลง แสดงว่าซิลิกามีการจัดเรียงตัวแน่นมากขึ้น ลักษณะดังกล่าวน่าจะทำให้เกิดการยุบตัวของโครงสร้างที่มีความพรุนของ RHS และทำให้ความเข้มของพีคลดลง การแคลไซน์ที่  $400^\circ\text{C}$  นั้นเพียง

พอที่จะทำให้โปแทสเซียมอะซิเตตสลายตัวกลายเป็นโปแทสเซียมออกไซด์ เพราะไม่พบพีคของโปแทสเซียมอะซิเตตที่  $2\theta = 8.26^\circ$  และ  $6.49^\circ$  นอกจากนี้ ยังไม่เห็นพคของโปแทสเซียมออกไซด์ที่  $2\theta = 31^\circ$  และ  $39^\circ 11'$  แสดงว่าโปแทสเซียมออกไซด์ที่เกิดขึ้นกระจายตัวบนตัวรองรับ



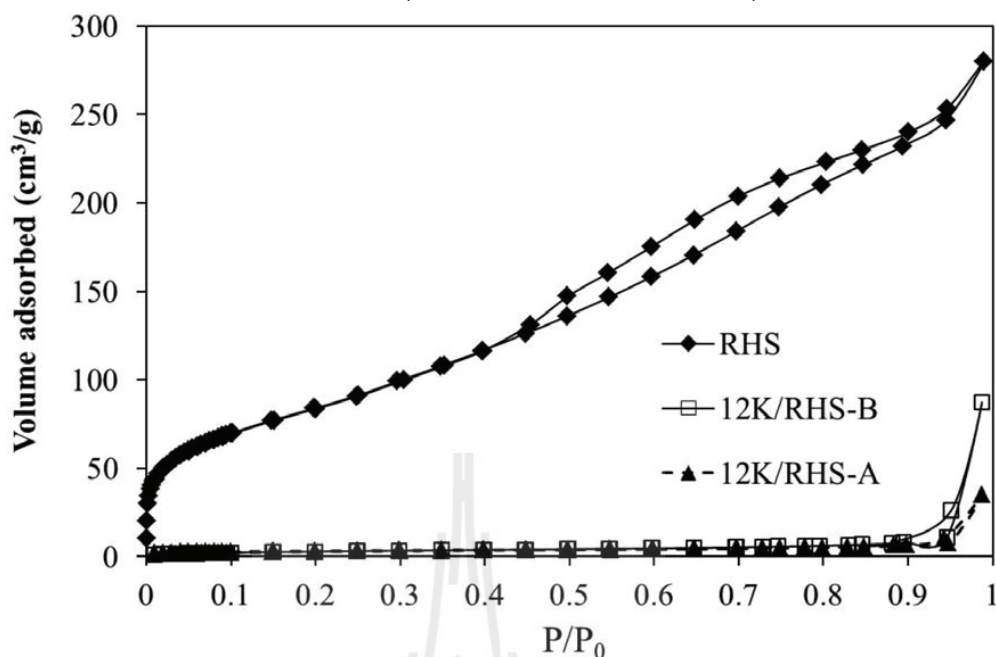
รูปที่ 4.2 สเปกตรัม XRD ของ RHS 12K/RHS-B และ 12K/RHS-A (RHS ที่เติมด้วยโปแทสเซียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักด้วยการใช้สารละลายบัฟเฟอร์  $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}$  และสารละลาย  $\text{CH}_3\text{COOK}$ )

รูปที่ 4.3 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายไนโตรเจนของ RHS 12K/RHS-B และ 12K/RHS-A ในไอโซเทิร์มของ RHS การดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในตอนเริ่มต้นและค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ ตลอดช่วงความดันแสดงว่ามีการดูดซับไนโตรเจนแบบหลายชั้น ไอโซเทิร์มเกือบจะเป็นแบบที่ 4 และมีลูปฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) จากความดันสัมพัทธ์ที่ 0.45 เนื่องจากการควมแน่นในคาปิลลารีของตัวที่ถูกดูดซับ เป็นการบ่งบอกว่ามีรูพรุนแบบมีโซพอร์ ในทางตรงกันข้าม ส่วนไอโซเทิร์มของ 12K/RHS-B และ 12K/RHS-A มีการดูดซับน้อยกว่า RHS แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวต่ำมาก การทำให้ RHS เือบชุ่มด้วยสารตั้งต้นทั้งสองชนิดและการให้ความร้อนทำให้เกิดการยุบตัวของรูพรุนที่เป็นทั้งแบบไมโครพอร์และมีโซพอร์ของ RHS

ตารางที่ 4.1 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หาด้วยการใช้วิธี BET และพื้นที่ผิวไมโครพอร์ ปริมาตรไมโครพอร์และ พื้นที่ผิวนอกที่หาด้วยการใช้วิธี ที-พล็อต (t-plot method) พื้นที่ผิวของ RHS เท่ากับ  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  แต่หลังจากการเติมด้วยโปแทสเซียมทั้งที่เป็น  $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}$  หรือ  $\text{CH}_3\text{COOK}$  พื้นที่ผิวลดลงอย่างมาก การลดลงอย่างมีนัยสำคัญของพื้นที่ผิว เนื่องมาจากการที่โลหะ



ออกไซด์เข้าไปอยู่ในพื้นที่ผิวของตัวรองรับ และการยุบตัวของโครงสร้างเกิดได้เนื่องจากการละลายของผิวหน้าโดยอัลคาไล ระหว่างการทำให้เอิบชุ่ม และการหลอมรวมกันของอนุภาคซิลิกา (Bal, 2001)



รูปที่ 4.3 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายไนโตรเจน of RHS, 12K/RHS-B และ 12K/RHS-A

ตารางที่ 4.1 ลักษณะของตัวรองรับ RHS และ NaY ก่อนและหลังจากการทำให้เอิบชุ่มด้วย  $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}$  (K/RHS และ K/NaY-B) และสารละลาย  $\text{CH}_3\text{COOK}$  (K/RHS และ K/NaY-A) ด้วยการแปรค่าปริมาณ K และการแคลไซน์ที่  $400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตัวรองรับ และ ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	พื้นที่ผิวไมโคร พอร์ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ปริมาตรไมโคร พอร์ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	ขนาดรูพรุน เฉลี่ย ( $\text{\AA}$ )	พื้นที่ผิว ภายนอก ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
RHS	301	35	0.016	58	349
12K/RHS-A	10	2	0.001	212	12
12K/RHS-B	11	3	0.001	497	0.134
NaY	927	855	0.40	22	65
12KNaY-A	232	223	0.11	31	15
12KNaY-B	299	265	0.13	27	33
11KNaY-B	329	295	0.14	29	34
10KNaY-B	390	351	0.17	27	39

9KNaY-B	424	384	0.18	28	40
---------	-----	-----	------	----	----

#### 4.3.2 ลักษณะของ NaY ที่ทำให้เอิบชุ่มด้วย $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOK}$ และ $\text{CH}_3\text{COOK}$

รูปที่ 4.4 ถึงรูปที่ 4.7 แสดงลักษณะของ NaY และ NaY ที่เติมด้วยสารละลาย  $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}$  (12K/NaY-B) และสารละลาย  $\text{CH}_3\text{COOK}$  (12K/NaY-A) หลังจากการแคลไซน์ ในรูปที่ 4.4 รูปของ 12K/NaY-B หลังจากการแคลไซน์ แสดงลักษณะเป็นผงสีขาวที่เป็นเนื้อเดียว แสดงว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสลายตัวและถูกกำจัดออกไปหมดด้วยการแคลไซน์ ในขณะที่ 12K/NaY-A หลังจากการแคลไซน์มีจุดเทา ๆ กระจายอยู่แบบสุ่ม รูปเหล่านี้บ่งบอกว่า มีสารประกอบคาร์บอนที่ถูกจับอยู่ภายในซิลิกา

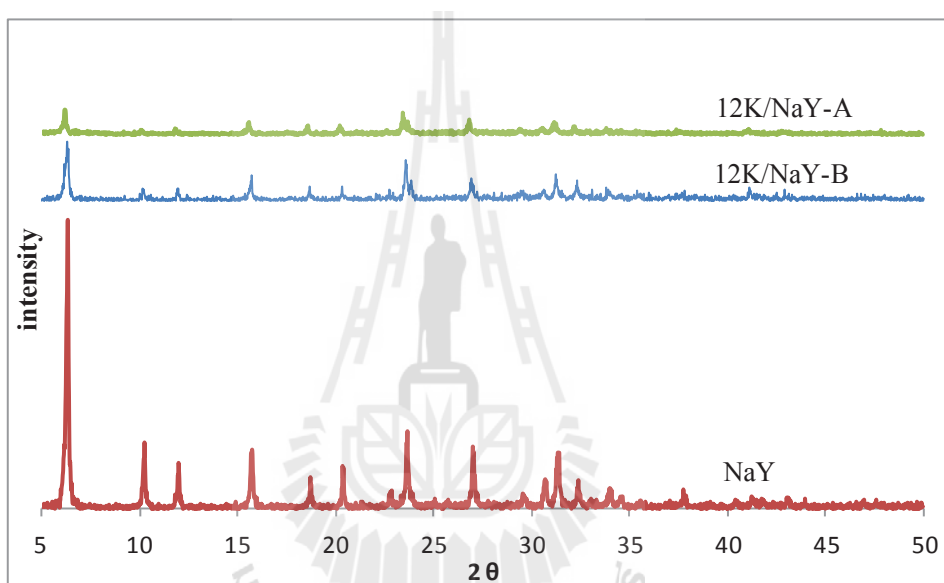


รูปที่ 4.4 ซีโอไลต์ NaY หลังจากการทำให้เอิบชุ่มด้วย (a)  $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}$  และ (b) สารละลาย  $\text{CH}_3\text{COOK}$  และการแคลไซน์ที่  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบพีคการเลี้ยวเบน XRD ของซีโอไลต์ NaY 12K/NaY-B และ 12K/NaY-A หลังจากการทำให้เอิบชุ่มและการให้ความร้อน ที่แสดงให้เห็นการลดลงอย่างมีนัยสำคัญของความเข้มของพีคของ NaY ในทั้ง 12K/NaY-B และ 12K/NaY-A อย่างไรก็ตามความเข้มของพีคในกราฟของ 12K/NaY-B มากกว่าความเข้มของพีคของ 12K/NaY-A เป็นสิ่งที่บ่งบอกว่าการใช้สารละลายบัฟเฟอร์ของโพแทสเซียมอะซิเตตสามารถรักษาโครงสร้างของ NaY ให้คงไว้ได้ดีกว่าการใช้สารละลายโพแทสเซียมอะซิเตตเพียงอย่างเดียว ความเข้มของพีคหลังจากการเติมโพแทสเซียมอาจเนื่องมาจากผลของการให้ความร้อนแก่ซีโอไลต์ นอกจากนี้ การกระเจิงของรังสีเอกซ์โดยสปีซีโพแทสเซียมถือว่าเกิดขึ้นน้อย การแคลไซน์ที่  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  เพียงพอที่จะทำให้เกิดการสลายตัวของโพแทสเซียมอะซิเตตและเปลี่ยนเป็นโพแทสเซียมออกไซด์ โดยจะไม่พบพีคของโพแทสเซียมอะซิเตต ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $8.26^{\circ}$  และ  $6.49^{\circ}$  (JCPDS-PDF# 14-739) นอกจากนี้ยังไม่เห็นพีคของโพแทสเซียมออกไซด์ที่ตำแหน่ง

2 $\theta$  เท่ากับ 31° และ 39° (Noiroj และคณะ 2009) แสดงว่าโพแทสเซียมมีการกระจายตัวดีบนตัวรองรับ

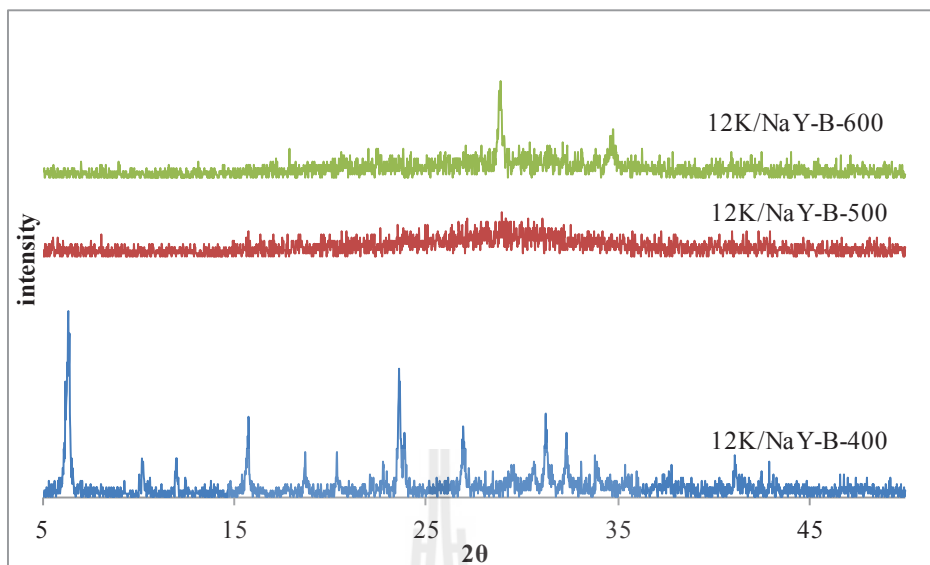
พิกัด XRD ที่แสดงในรูปที่ 4.5 สอดคล้องกับการลดลงของความเป็นผลึกของตัวรองรับ ดังจะเห็นจากการลดลงของความเข้มของพิกัด พิกัดที่เป็นลักษณะเฉพาะของ NaY ยังคงสังเกตเห็นอยู่หลังจากการเติมด้วยการใช้ทั้งสารละลายทั้งสอง แสดงว่าโพแทสเซียมกระจายตัวดีบนตัวรองรับ อย่างไรก็ตาม สำหรับ 12K/NaY-A ลักษณะรูปแบบพิกัด XRD มีความเข้มต่ำกว่าของ NaY ที่เติมโลหะด้วย การใช้สารละลายบัฟเฟอร์ ความเป็นผลึกของตัวรองรับลดลงอย่างมีนัยสำคัญถ้าไม่ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ ความเป็นผลึกที่ต่ำกว่าอาจนำไปสู่การกระจายตัวที่ไม่ดีของอนุภาคโลหะ นั่นหมายความว่าสารละลายบัฟเฟอร์อาจช่วยในการกระจายตัวของสปีชีส์ที่ว่องไว และช่วยรักษาโครงสร้างของตัวรองรับ



รูปที่ 4.5 พิกัด XRD ของซีโอไลต์ NaY และหลังจากการทำให้เอิบชุ่ม ด้วย  $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}$  และสารละลาย  $\text{CH}_3\text{COOK}$

นอกจากนี้ ในรูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบสเปกตรัม XRD ของตัวอย่าง 12K/NaY ในตัวอย่างที่มีปริมาณโพแทสเซียมเท่ากัน ด้วยการใส่สารละลายบัฟเฟอร์เป็นสารตั้งต้น แต่ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น (500 และ 600 °C)

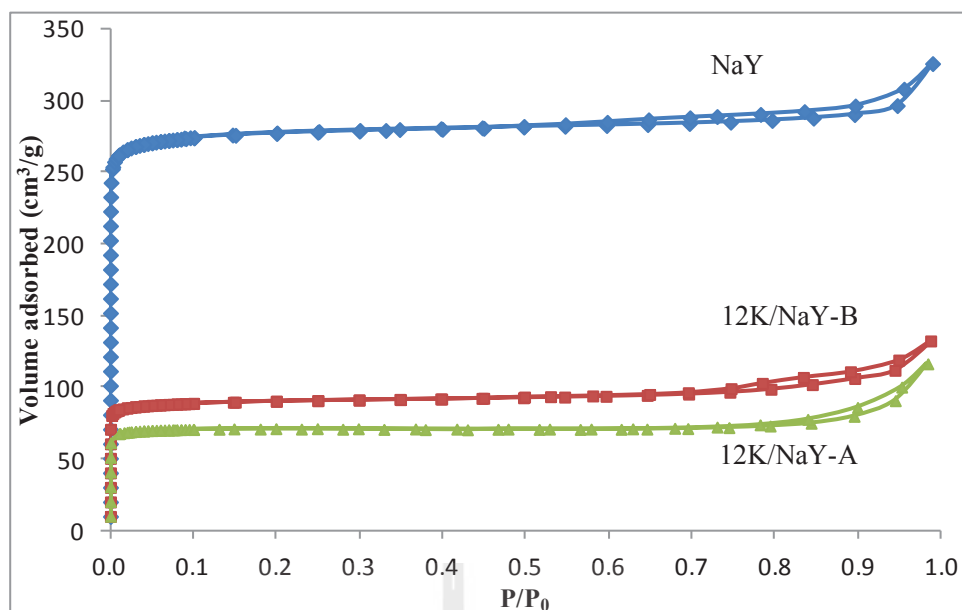
การแคลไซน์ที่ 600 °C ทำให้เกิดเฟสใหม่คือ  $\alpha\text{-K}_2\text{O}$  และอลูมินัมซิลิเกตที่มีค่า 2 $\theta$  เท่ากับ 28.9 องศา (Noiroj และคณะ, 2009) และ 34.7 องศา (JCPDS-PDF# 39-101) ตามลำดับ ข้อมูลนี้แสดงว่าซีโอไลต์กลายเป็นเฟสอสัณฐานและเกิดการยุบตัวของโครงสร้างระหว่างการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น จากการยุบตัวของโครงสร้าง ทำให้สปีชีส์ที่ว่องไวถูกหุ้มไว้ในเฟสอสัณฐาน และทำให้ลดความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น จึงไม่ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน



รูปที่ 4.6 รูปแบบสเปกตรัม XRD ของ 12K/NaY ที่มี K 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยเติมสารละลายบัฟเฟอร์ลงบน NaY และแคลไซน์ที่ 400 500 และ 600 °C จะเห็นว่าเมื่อแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 500 และ 600 °C จะไม่เห็นพีคของ NaY

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน ซีโอไลต์ NaY และ NaY ที่เติมด้วยโลหะแสดงไอโซเทอรัลซิมชนิดที่ 1 ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุไมโครพอร์ส โดยการดูดซับไนโตรเจนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ที่สรุปค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรไมโครพอร์ ปริมาณการดูดซับไนโตรเจนของตัวอย่าง NaY ที่เติมด้วยโลหะ มีค่าน้อยกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้เติมโลหะ แสดงว่าโลหะเข้าไปอยู่ในไมโครพอร์ของซีโอไลต์

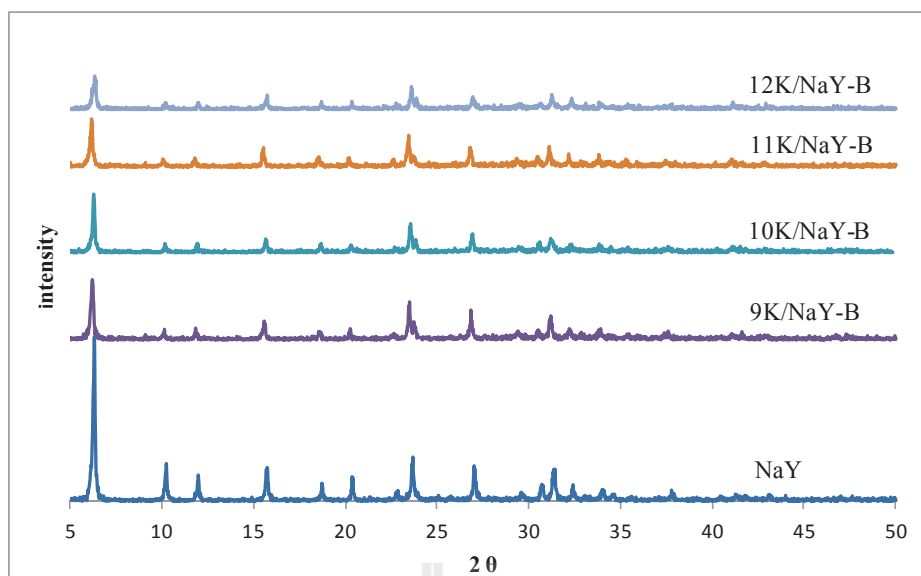
นอกจากนี้ ค่าพื้นที่ผิว พื้นที่ผิวไมโครพอร์ และปริมาตรไมโครพอร์ของ NaY ที่เติมด้วยโลหะ ที่มีค่าน้อยกว่า แสดงว่า อนุภาคโลหะอยู่ทั้งบนพื้นที่ผิวนอกและในรูพรุนของตัวรองรับซีโอไลต์ นอกจากนี้ ค่าต่าง ๆ ของตัวอย่าง 12K/NaY ที่ไม่ได้ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ มีค่าต่ำกว่า อาจเนื่องมาจากการกลายเป็นเฟสอสัณฐานหรือการยุบตัวของโครงสร้างระหว่างการทำให้ NaY เอบิซึมด้วยโพแทสเซียม ด้วยการใส่สารละลาย  $\text{CH}_3\text{COOK}$  การใช้สารละลายอะซิเตดที่มีค่าพีเอช ประมาณ 8.5 มากกว่าค่าพีเอชของสารละลายบัฟเฟอร์ ที่มีค่าพีเอชเท่ากับ 4.5 อาจทำให้เกิดไฮโดรไลซิสของ Si-O-Al ในโครงสร้างของซีโอไลต์ได้มากกว่า (Man, 2005) สรุปได้ว่า การใช้สารละลายบัฟเฟอร์ช่วยรักษาโครงสร้างของซีโอไลต์ และเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา



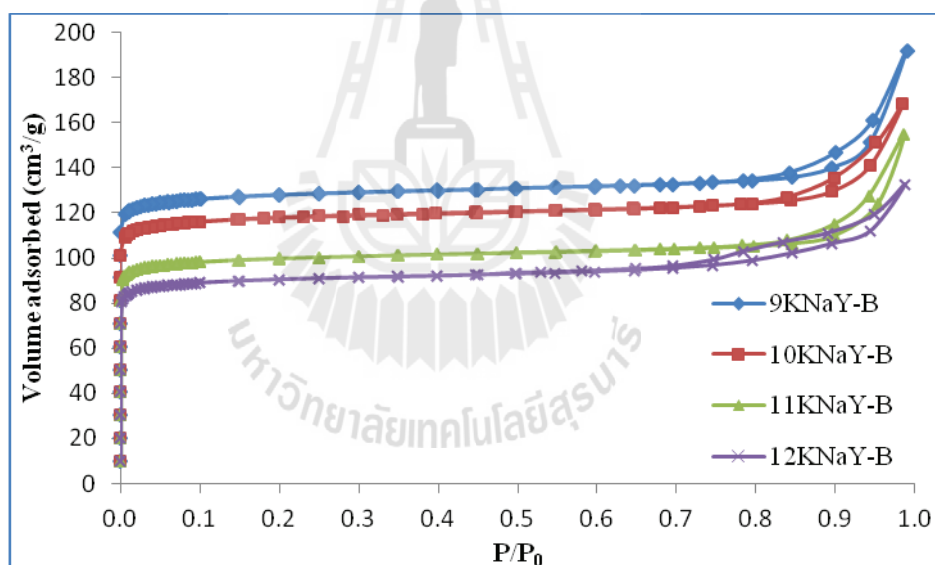
รูปที่ 4.7 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายไนโตรเจน for ซีโอไลต์ NaY และ NaY หลังจาก การทำให้ เอ็บซุ่มด้วย  $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}$  และ สารละลาย  $\text{CH}_3\text{COOK}$  และ การแคลไซน์ at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  เป็น เวลา 3 ชั่วโมง

นอกจากนี้ ยังได้ทำการเตรียมตัวอย่างโดยการเติมโพแทสเซียมบน NaY ด้วยการใช้ความเข้มข้นที่แตกต่าง (กล่าวคือ เท่ากับ 9 10 11 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ด้วยการใช้ XRD ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.8 เมื่อปริมาณการเติมโลหะเพิ่มขึ้นความเข้มของพีคจะลดลง แสดงว่าความเป็นผลึกลดลง เนื่องจากการรวมตัวของอนุภาคโลหะในโพรงของซีโอไลต์ การที่ยังเห็นพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของซีโอไลต์หลังการเติมโลหะแสดงว่าสามารถคงโครงสร้างของซีโอไลต์ไว้ได้ เหมือนดังที่ได้กล่าวไว้แล้วว่าการที่ไม่เห็นพีคของ  $\text{K}_2\text{O}$  แสดงว่ามีการกระจายตัวที่ดีบนผิวหน้าของซีโอไลต์

รูปที่ 4.9 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายไนโตรเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติมโลหะในปริมาณที่แตกต่าง ผลของพื้นที่ผิว และปริมาตรไมโครพอร์ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา สรุปไว้ในตารางที่ 4.1 การลดลงของพื้นที่ผิว มีความสัมพันธ์กับปริมาณโลหะ เป็นเส้นตรง โดยมีค่าสัมประสิทธิ์  $R^2$  เท่ากับ 0.98 นอกจากนี้พื้นที่ผิวยานอก พื้นที่ไมโครพอร์ และปริมาตรไมโครพอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่า ค่าของซีโอไลต์ NaY (ตารางที่ 1) และ ค่ามีแนวโน้มลดลงตามปริมาณโพแทสเซียมที่เพิ่มขึ้น ผลดังกล่าวแสดงว่า สปีชีส์ที่ว่างไว อยู่บนผิวหน้าและถูกจับอยู่ในไมโครพอร์ของซีโอไลต์



รูปที่ 4.8 รูปแบบสเปกตรัม XRD ของ NaY และ K/NaY ที่มีปริมาณ K เท่ากับ 9 10 11 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

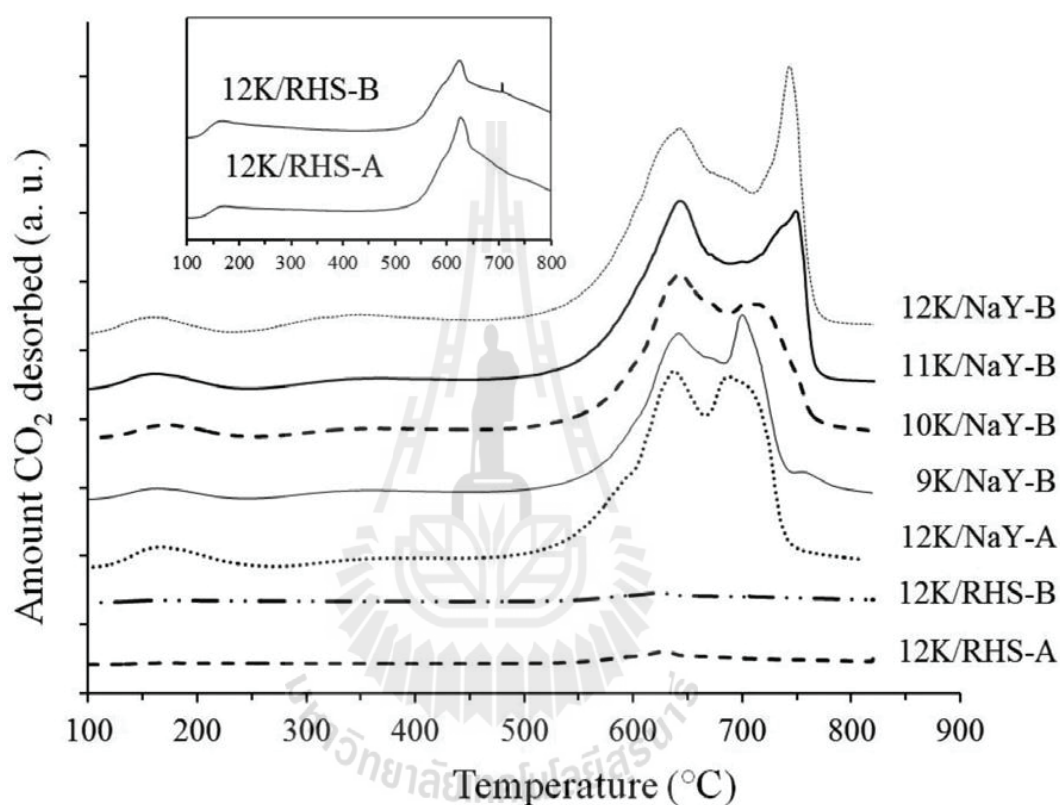


รูปที่ 4.9 ไอโซเทอรัมการดูดซับและการคายไนโตรเจน for K/NaY ด้วย ปริมาณ K เท่ากับ 9 10 11 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $\text{CO}_2$ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/RHS-B 12K/RHS-A, 12K/NaY-B และ 12K/NaY-A ปริมาณการคาย  $\text{CO}_2$  จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บน RHS มีค่าต่ำมาก หมายถึงมีความเป็นเบสต่ำ แสดงว่าการเข้าถึงตำแหน่งเบสทำได้ยากเพราะถูกจับไว้ภายใน ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ไม่น่าจะเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดี ในทางตรงข้าม ปริมาณการ



คาย  $\text{CO}_2$  จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่รองรับอยู่บน NaY มีปริมาณสูงกว่ามาก แสดงว่ามีตำแหน่งเบสมากกว่า และเข้าถึงได้ง่ายกว่า ปริมาณการคายหลักเกิดขึ้นระหว่างช่วงอุณหภูมิ 550 °C และ 800 °C ซึ่งหมายถึงความเป็นเบสที่แรง Ramos และคณะรายงานว่า การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $\text{CO}_2$ -TPD พบว่า ตำแหน่งกรดที่แรงของโซเดียมที่ใส่ไว้บนซีโอไลต์ NaX (ซึ่งมีชนิดของโครงสร้างเหมือนกับ NaY) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการทำให้เอิบชุ่ม มีตำแหน่งสูงสุดที่ประมาณ 700 °C แสดงว่าเป็นก้อนของออกไซด์ที่อยู่ในโพรงของซีโอไลต์ นอกจากนี้ พื้นที่ใต้พีคจากกราฟ  $\text{CO}_2$ -TPD ของ 12K/NaY-B มากกว่าของ 12K/NaY-A แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายบัฟเฟอร์อะซิเตต มีความเป็นเบสมากกว่า



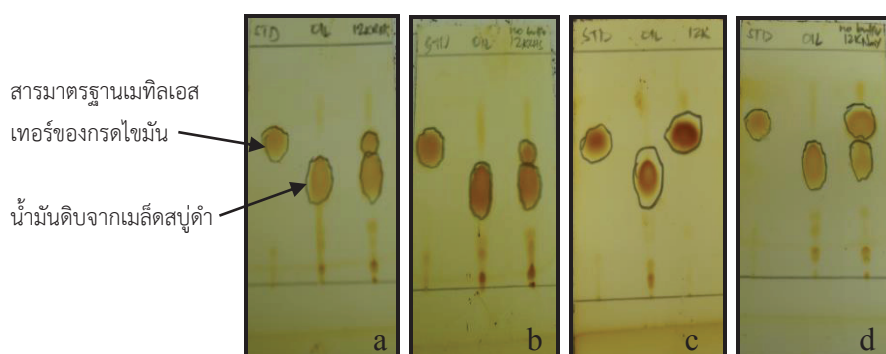
รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $\text{CO}_2$ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 12K/RHS-B 12K/RHS-A, 12K/NaY-B และ 12K/NaY-A

4.3.3 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำเพื่อผลิตไบโอดีเซล

ส่วนสุดท้ายเป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการใช้ RHS และ NaY เป็นตัวรองรับ มาทดสอบการเร่งปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำเพื่อผลิตไบโอดีเซล การวิเคราะห์เชิงคุณภาพในเบื้องต้นคือการนำสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน น้ำมันดิบจาก



เมล็ดสบู่ดำ และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มาจุดบนเพลต TLC ผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.10 และรูปที่ 4.11

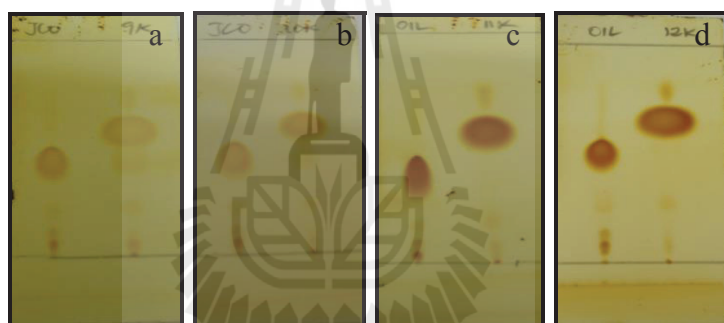


รูปที่ 4.10 เพลต TLC ของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำ ด้วยการใช้อ (a) 12K/RHS-B, (b) 12K/RHS-A, (c) 12K/NaY-B, (d) 12K/NaY-A เทียบกับสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และน้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำ

ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำ ด้วยการใช้อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี RHS เป็นตัวรองรับ (รูปที่ 4.10a และ b) แสดงค่าการผันแปลงที่ต่ำกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซีโอไลต์ NaY เป็นตัวรองรับ โดยพิจารณาจากขนาดของจุดของเมทิลเอสเทอร์ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ RHS มีพื้นที่ผิวต่ำกว่า ทำให้มีตำแหน่งกัมมันต์ที่น้อยกว่าสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและโพแทสเซียมอาจจะถูกฝังอยู่บนผิวหน้าซิลิกาที่เป็นอสัณฐานทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเข้าถึงได้ ค่าการแปลงผันของน้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำไปเป็นไบโอดีเซลด้วยการใช้ K ที่เติมลงบน RHS ทั้งที่ใช้และไม่ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งอาจเป็นเพราะความไม่เสถียรของโครงสร้างและพื้นที่ผิวที่ต่ำ ทำให้ RHS ไม่เหมาะในการใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา ในทางตรงกันข้าม NaY ที่เติมด้วยโพแทสเซียมแสดงค่าการแปลงผันที่ดีกว่า โดยให้จุดเมทิลเอสเทอร์ที่ใหญ่กว่า ในรูปที่ 4.10c การเติมโพแทสเซียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบน NaY ด้วยการใส่สารละลายบัฟเฟอร์แสดงค่าการแปลงผันที่สมบูรณ์ของน้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำไปเป็นไบโอดีเซล สังเกตได้ว่าไม่มีจุดที่เป็นน้ำมันดิบเหลืออยู่ ซึ่งผลการทดลองนี้ สอดคล้องกับที่รายงานไว้ในบทที่ 3 ที่ใช้สภาวะเดียวกัน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการทำ NaY เอ็บซุ่มด้วยสารละลาย  $\text{CH}_3\text{COOK}$  ในปริมาณโพแทสเซียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ค่าการแปลงผันของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำไปเป็นไบโอดีเซลไม่สมบูรณ์ (รูปที่ 4.10d) โดยจะเห็นมีจุดของน้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำเหลืออยู่ ผลที่ได้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ลักษณะของ ตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการใช้สารละลายอะซิเตต มีพื้นที่ผิวและความเป็นผลึกต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการใช้สารละลายบัฟเฟอร์

หลังจากการทดสอบ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือ 12K/NaY-B สอดคล้องกับในบทที่ 3 ที่พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโพแทสเซียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยการใส่  $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}$  เติมลงบน NaY เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าการใช้โพแทสเซียม 4 และ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในบทนี้ จึงได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพแทสเซียมน้อยกว่า 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก บน NaY กล่าวคือ 9 10 และ 11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อนำผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมาจุดลงบนแผ่น TLC ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.11

แผ่น TLC แสดงการเพิ่มขึ้นของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาตามปริมาณการเติมโลหะที่เพิ่มขึ้น โดยจะเห็นการแปลงผันที่สมบูรณ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพแทสเซียม 11 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นั้นหมายความว่าปริมาณการเติมโพแทสเซียมที่น้อยที่สุดบน NaY ที่ให้ค่าการแปลงผันที่สมบูรณ์ของน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำไปเป็นไบโอดีเซลคือ 11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อยืนยันปริมาณโพแทสเซียมที่ถูกต้องในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณของโพแทสเซียม ด้วยการใช้นิเทศ AAS ได้ผลดังตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.11 แผ่น TLC ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ผลิตภัณฑ์s ด้วยการใส่ (a) 9K/NaY-B (b) 10K/NaY-B (c) 11K/NaY-B และ (d) 12K/NaY-B

ตารางที่ 4.2 ปริมาณของโพแทสเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา วิเคราะห์ด้วยการใช้เทคนิค AAS

ตัวเร่งปฏิกิริยา	กรัมของ K (ในตัวอย่าง)	
	0.1 กรัม)	%K
9K/NaY-B	0.00804	7.91
10K/NaY-B	0.00940	9.35
11K/NaY-B	0.01037	10.32
12K/NaY-B	0.01109	11.04

ส่วนสุดท้ายคือการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชันจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการแปลงผันที่สมบูรณ์จากการวิเคราะห์เบื้องต้นด้วย TLC ด้วยการใช้อแก๊สโครมาโทกราฟี GC-FID ค่าผลได้ไบโอดีเซลจาก 11K/NaY-B และ 12K/NaY-B มีค่าเท่ากับ 77.9% และ 77.2% ตามลำดับ

#### 4.4 สรุป

ในบทนี้ ได้ใช้ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด ได้แก่ RHS และ NaY ซึ่งนำมาเติมด้วยโพแทสเซียม ด้วยการใส่สารตั้งต้นเป็นสารละลายบัฟเฟอร์และสารละลายอะซิเตต พบว่าซีโอไลต์ NaY เป็นตัวรองรับที่ดีกว่า RHS เนื่องจากมีความเป็นผลึกสูงกว่า มีพื้นที่ผิวมากกว่า และเสถียรภาพมากกว่า กลังจากการทำให้เอ็บซุ่มและการแคลไซน์ ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาบน RHS คุณภาพไม่ดีเนื่องจากเกิดการยุบตัวของโครงสร้างหลังจากการเติมโลหะ นอกจากนี้การใส่สารตั้งต้นโพแทสเซียมที่เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ ให้การกระจายตัวของสปีชีส์ที่ว่องไวบนตัวรองรับที่ดีกว่า ปริมาณของโลหะที่น้อยที่สุดที่ให้ค่าการแปลงผันที่สมบูรณ์ของน้ำมันดิบจากเมล็ดสบู่ดำไปเป็นไบโอดีเซล คือ 11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก บนNaY (โดยเมื่อวิเคราะห์ด้วย AAS ได้ปริมาณเท่ากับ 10.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้ค่าปริมาณผลได้น้ำมันไบโอดีเซล 77.9 % ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 65°C และเวลา 3 ชั่วโมง

#### 4.5 บรรณานุกรม

- Bal, R., Tope, B. B., Das, T. K., Hegde, S. G., & Sivasanker, S. (2001). Alkali-Loaded Silica, a Solid Base: Investigation by FTIR Spectroscopy of Adsorbed CO<sub>2</sub> and Its Catalytic Activity. *Journal of Catalysis*. (204), 358–363.
- JCPDS. (1998). *Powder Diffraction File, Alphabetical Indexes, Inorganic Phases, Sets 1-48*. USA.
- Khemthong, P., Prayoonpokarach, S., & Wittayakun, J. (2007). Synthesis and characterization of zeolite LSX from rice husk silica. *Suranaree Journal of Science and Technology*. 14 (4), 367-379.
- Lee, D.-W., Park, Y.-M., & Lee, K.-Y. (2009). Heterogeneous Base Catalysis for Transesterification in Biodiesel Synthesis. *Catalysis Survey in Asia*. 63-77.
- Man, W. K., Ramli, Z., & Nur, H. (2005). Effect of loaded alkali metals on the structural basicity and catalytic activity of zeolite beta. *Jurnal Teknologi*. C (42), 43-55.
- Narasimharao, K., Lee, A., & Wilson, K. (2007). Catalysts in Production of Biodiesel: A Review. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. Vol. 1, 19-30.

- Noiroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, A., & Jai-In, S. (2009). A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. **Renewable Energy**. *34*, 1145-1150.
- Singh Chouhan, A., & Sarma, A. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. *15*, 4378-4399.
- Supamathanon, N., Wittayakun, J., & Prayoonpokarach, S. (2011). Properties of Jatropha seed oil from Northeastern Thailand and its transesterification catalyzed by potassium supported on NaY zeolite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. *17*, 182-185.
- Wittayakun, J., Khemthong, P., & Prayoonpokarach, S. (2008). Synthesis and characterization of zeolite NaY from rice husk silica. **Korean Journal of Chemical Engineering**. *25*, 861-864.



## ประวัติผู้ร่วมวิจัย

1. หัวหน้าโครงการ: รองศาสตราจารย์ ดร.จตุพร วิทยาคุณ

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2533 วท.บ. เกียรตินิยมอันดับ 2 (เคมี) มหาวิทยาลัยขอนแก่น

พ.ศ. 2538 M.S. (Chemistry) Colorado School of Mines, USA

พ.ศ. 2543 Ph.D. (Chemistry) University of Wisconsin - Madison, USA

2. ผู้ร่วมวิจัย

2.1 ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สัณชัย ประยูรโกศราช

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2537 วท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยขอนแก่น

พ.ศ. 2543 M.S. (Chemistry) Oregon State University, USA

พ.ศ. 2546 Ph.D. (Chemistry) Oregon State University, USA

2.2 ดร.ณัฐฉิณี ศุภเมธานนท์

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2540 วท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

พ.ศ. 2548 วท.ม. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

พ.ศ. 2554 วท.ด. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2.3 Ms. Kathrina D. Montalbo

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2552 B.Sc. (Chemical Engineering) University of the Philippines,  
Diliman, Philippines

พ.ศ. 2555 M.S. (Energy Engineering) University of the Philippines, Diliman,  
Philippines