รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโน
เพื่อการผลิตไบโอดีเซลคุณภาพสูงในขั้นตอนเดียวจากการรวม
กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชันบางส่วน

Development of Nanocatalyst for High Quality Biodiesel Production
from One-pot Process Combining Transesterification
and Partial-Hydrogenation Reaction

การะเกด เทศศรี

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558
มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 172471
สัญญาเลขที่ 75/2558

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโน
เพื่อการผลิตไบโอดีเซลคุณภาพสูงในขั้นตอนเดียวจากการรวม
กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชันบางส่วน

Development of Nanocatalyst for High Quality Biodiesel production
from One-pot Process Combining Transesterification
and Partial-Hydrogenation Reaction

การะเกด เทศศรี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยบูรพา

มีนาคม 2560

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ เลขที่สัญญา 75/2558

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้สนใจพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแพลเลเดียม/แคลเซียมออกไซด์ สำหรับการผลิตไบโอดีเซลคุณภาพสูงจากน้ำมันสบู่ดำ**ในขั้นตอนเดียวจากการรวมกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชันบางส่วน** ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแพลเลเดียม/แคลเซียมออกไซด์ สามารถเตรียมได้จากการผสมกันเชิงเคมี ในรูปคอลลอยด์ของอนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์และนาโนโลหะแพลเลเดียม อนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 20 นาโนเมตร เตรียมได้จากเผานาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของแคลเซียมไอออน นาโนแพลเลเดียมซึ่งมีขนาดเฉลี่ย 5 นาโนเมตร เตรียมได้จากปฏิกิริยารีดักชันทางเคมีโดยกระบวนการพอลีออล ภายใต้สภาวะทีมีพอลีไวนิลไพโรลิโดนเป็นสารช่วยเสถียร จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันเมื่อใช้นาโนแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำมัน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระเท่ากับ 98 สำหรับวิธีขั้นตอนเดียว สภาวะที่เหมาะสมคือ ใช้นาโนแพลเลเดียม/แคลเซียมออกไซด์ที่ประกอบด้วยโลหะแพลเลเดียมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 20 บาร์ พบว่าได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเท่ากับ 97 ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีร้อยละความไม่อิ่มตัวลดลงเนื่องจากจำนวน C 18:2 เปลี่ยนเป็น C 18:1 และมีค่าไอโอดีนเท่ากับ 84

Abstract

This work focuses on the development of bifunctional Pd/CaO nanocatalysts for high quality biodiesel production from Jatropha oil via combining transesterification and partial-hydrogenation process. Pd/CaO nanocatalyst was prepared by chemical mixing between the colloidal suspension of CaO and Pd nanoparticles. CaO nanoparticles with the particle size less than 15 nm were prepared by calination of $Ca(OH)_2$ nanoparticles prepared by hydrolysis of Ca^{2+} ion. Metallic Pd nanoparticles were synthesized by chemical reduction using polyol process in the presence of PVP as a stabilizer. The transesterification using 2wt% of pristine CaO nanoparticle, carried out at 60°C for one hour, yielded 98% FAME. For the one-pot processes, at the optimum condition (2% wt Pd/CaO, pressure of 20 bar and reaction temperature of 150° C) yield % FAME of 97. The obtained biodiesel has lower degree of unsaturated of methyl ester decreased due to changing of C 18:2 to C 18:1 and has iodine value of 84.

สารบัญเรื่อง

	หน้า
1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 การทบทวนวรรณกรรม	1
1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.4 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
1.5 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
2 วิธีการทดลอง	5
2.1 เครื่องมือวิเคราะห์ อุปกรณ์ และสารเคมี	5
2.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบน้ำมันสบู่ดำ	6
2.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์	6
2.4 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะแพลเลเดียม	6
2.5 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะทองแดง	6
2.6 การเตรียมคอลลอยด์นาโนโลหะแพลเลเดียม/แคลเซียมออกไซด์	7
2.7 การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา	7
2.8 การหาระดับความเป็นเบสโดยวิธี Hammett indicator	7
2.9 การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำโดยนาโนแคลเซียมออกไซด์	7
2.10 การผลิตไบโอดีเซลในขั้นตอนเดียวปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชันบางส่วนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ/นาโนแคลเซียมออกไซด์	8
2.11 การวิเคราะห์ค่าร้อยละความไม่อิ่มตัว	8
2.12 การวิเคราะห์ค่าไอโอดีน	8
2.13 การวิเคราะห์ค่าความหนาแน่น	9
2.14 การวิเคราะห์ค่ากรดไขมันอิสระ	9
2.15 การวิเคราะห์ค่าความหนืด	**9**
3 ผลการทดลองและอภิปราย	10
3.1 กรดไขมันองค์ประกอบน้ำมันสบู่ดำ	10
3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	11
3.2.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์	12
3.2.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะแพลเลเดียม	13
3.2.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะทองแดง	14
3.3 การเตรียมอนุภาคนาโนโลหะ/นาโนแคลเซียมออกไซด์ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	14

สารบัญเรื่อง (ต่อ)

	หน้า
3.4 การวิเคราะห์ความเป็นเบสตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์	15
3.5 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	16
3.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยใช้เทคนิค BET	17
3.7 การผลิตไบโอดีเซลและการปรับปรุงคุณภาพ	18
3.8 การวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดย ^{1}H MNR สเปกโทรสโกปี	19
3.9 การศึกษาสภาวะต่างๆที่มีผลต่อปฏิกิริยาทราส์เอสเทอริฟิเคชัน	20
3.10 การผลิตไบโอดีเซลในขั้นตอนเดียวจากการรวมกระบวนการทราส์เอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชันบางส่วน	22
4 สรุปผลการทดลอง	24
รายงานสรุปการเงิน	25
บรรณานุกรม	26
ประวัตินักวิจัย	29

สารบัญตาราง

ตารางที่ **หน้า**

3.1 องค์ประกอบของกรดไขมันอิสระในน้ำมันสบู่ดำ 10
3.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางเคมีของน้ำมันสบู่ดำ 11
3.3 การเปลี่ยนสีของแฮมเมตอินดิเคเตอร์ในตัวอย่างนาโนแคลเซียมออกไซด์ 16
3.4 สัณฐานของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการโซล-เจล 17
3.5 ตารางแสดงค่า chemical shift (ppm ของไบโอดีเซล) 20
3.6 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระ (% FAME) 21
3.7 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระและร้อยละกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากน้ำมันสบู่ดำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนโลหะ/แคลเซียมออกไซด์ 22

สารบัญภาพ

รูปที่ **หน้า**

2.1 อับเบลอดวิสโคมิสเตอร์ 9

3.1 ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน TEM นาโนแคลเซียมออกไซด์
ข) กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค 13

3.2 ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียม
ข) กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค 13

3.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านของอนุภาคนาโนแพลเลเดียม/นาโนแคลเซียมออกไซด์ 14

3.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดของ ก) อนุภาคนาโนแพลเลเดียม/นาโนแคลเซียมออกไซด์ ข) EDX สเปกตรัม ค) และ ง) แผนที่ธาตุแพลเลเดียมและแคลเซียมออกไซด์ 15

3.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นาโนแคลเซียมมออกไซด์เตรียมโดยวิธีโซล-เจล 16

3.6 รีแอกเตอร์ที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล 18

3.7 การแยกชั้นขององค์ประกอบที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำ เมื่อใช้นาโนแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและแพลเลเดียม/นาโนแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 18

3.8 ^{1}H MNR สเปกตรัมของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ 19

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

การค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับพลังงานทางเลือกเป็นทางออกในการแก้ปัญหาวิกฤติพลังงานที่หน่วยงานทั้งภาครัฐและเอกชนต่างให้ความสนใจ ไบโอดีเซลเป็นหนึ่งในแหล่งพลังงานชีวมวลที่ได้จากน้ำมันพืช หรือไขมันสัตว์ซึ่งประกอบด้วยโมโนอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน สามารถย่อยสลายได้เองตามกระบวนการชีวภาพ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีสมบัติการเผาไหม้เหมือนดีเซลและใช้แทนกันได้ นอกเหนือจากน้ำมันปาล์มที่เป็นน้ำมันที่มีศักยภาพสูงสุดที่ใช้ผลิตไบโอดีเซลแล้ว น้ำมันสบู่ดำเป็นน้ำมันที่มีศักยภาพรองลงมา สบู่ดำเป็นพืชน้ำมันที่ไม่ใช้เพื่อการบริโภค มีคุณสมบัติที่ดีในด้านความคงตัว มีเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูง ดังนั้นเมื่อมีกระแสของการต่อต้านการใช้พืชอาหารมาเป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตพลังงาน สบู่ดำจึงมีศักยภาพสูงยิ่งขึ้นในการใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตไบโอดีเซลและการใช้เป็นเชื้อเพลิงทางเลือกสำหรับภาคขนส่ง ไบโอดีเซลที่ผลิตขึ้นจำเป็นต้องมีคุณภาพตามมาตรฐานคุณภาพเชื้อเพลิงเหลวชีวภาพที่ประกาศโดยกรมธุรกิจพลังงานจึงสามารถนำไปผสมกับน้ำมันดีเซลและจำหน่ายในสถานีบริการน้ำมันได้

มีรายงานวิจัยจำนวนมากที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ (Sharma et. al., 2010) และการพัฒนาสภาวะของการผลิตที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตามการปรับปรุงคุณภาพซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าของไบโอดีเซลยังไม่ได้รับการค้นคว้าวิจัยมากนักแม้ว่าคุณภาพของไบโอดีเซลเป็นตัวกำหนดความเป็นไปได้ในการนำไบโอดีเซลมาใช้งานในเชิงพาณิชย์ก็ตาม ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติของไบโอดีเซล คือ ปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวในโครงสร้างของอัลคิลเอสเทอร์หรือปริมาณพันธะคู่ในโครงสร้าง ดังนั้นการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) บริเวณตำแหน่งที่ไม่อิ่มตัวของ ไบโอดีเซลเป็นวิธีที่นิยมใช้เพื่อให้ได้โครงสร้างที่อิ่มตัวซึ่งมีเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันมากกว่า ในทางปฏิบัติเป็นการเติมไฮโดรเจนเพียงบางส่วน (partial hydrogenation) เท่านั้น โดยทั่วไปการผลิตไบโอดีเซลคุณภาพสูงจะต้องเกิดผ่าน 2 กระบวนการ ได้แก่ กระบวนการไฮโดรจิเนชันหรือการเติมไฮโดรเจนในไตรกลีเซอไรด์ และกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Khothe et. al, 2005) ซึ่งทั้งสองกระบวนการต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันในแต่ละกระบวนการเป็นการเพิ่มต้นทุนเมื่อต้องการผลิตในระดับสเกลใหญ่ขึ้น และยังส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมในแง่การใช้พลังงาน ดังนั้นแนวคิดในการลดขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลคุณภาพสูงในขั้นตอนเดียวจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ

1.2 การทบทวนวรรณกรรม

ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายได้แก่ สารประกอบออกไซด์ของหมู่ 2 เช่น แมกเนเซียมออกไซด์ (MgO) แคลเซียมออกไซด์(CaO) สทรอนเชียมออกไซด์ (SrO) และแบเรียมออกไซด์ (BaO) โดยลำดับประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพบว่า BaO > SrO > CaO >MgO (Salamatinia, 2013) อย่างไรก็ตาม CaO เป็นโลหะออกไซด์ที่มีการนำมาประยุกต์ใช้มากที่สุด เนื่องจากมีราคาถูก มีความเป็นเบสสูง และไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม มีรายงานการเพิ่มประสิทธิภาพของแคลเซียมออกไซด์ โดยทำให้อยู่ในรูปผลึกนาโน Isahak และคณะ (Isahak et. al, 2010) เปรียบเทียบผลในการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของนาโนแคลเซียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ขนาดใหญ่ พบว่าที่สภาวะ

ที่เหมาะสม คือที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่าน้ำมันต่อเมธานอลเท่ากับ 1:15 มวลของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2.5 เปอร์เซ็นต์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ของไบโอดีเซลเท่ากับ 94 และ 90 จากการใช้นาโนแคลเซียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ขนาดใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมทำให้เกิดสบู่และอิมัลชันน้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดใหญ่ นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนสามารถทำให้ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์สูงที่อุณหภูมิห้อง (Reddy et. Al, 2006) โดยนาโนแคลเซียมออกไซด์ขนาดประมาณ 20 นาโนเมตร (specific surface area = 90m^2/g) ได้ถูกนำมาทดสอบปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันในน้ำมันถั่วเหลือง พบว่าให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ เป็น 100 ภายในเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบกับแคลเซียมออกไซด์ ทางการค้าขนาด 43 นาโนเมตร (specific surface area = 90m^2/g) ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เพียง 2 เปอร์เซ็นต์ กรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันมีผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อสมบัติของไบโอดีเซล เนื่องจากเป็นตัวกำหนดสมบัติของไบโอดีเซลที่ได้ การใช้น้ำมันที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงจะทำให้เอสเทอร์ของกรดไขมันที่ได้มีค่าเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันและค่าซีเทนต่ำในขณะที่เอสเทอร์ของกรดไขมันที่มีความอิ่มตัวสูงมีผลเชิงลบต่อสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Knothe, et. al. 2005) มีรายงานการค้นคว้าพบว่าเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว เช่น methyl oleate (18:1) และ methyl palmitoleate (16:1) เป็นองค์ประกอบในอุดมคติของการเตรียม ไบโอดีเซล ดังนั้นการเติมไฮโดรเจนบางส่วนลงในเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว เพื่อให้เป็นสารประกอบประเภทที่มีหมู่ที่ไม่อิ่มตัว 1 หมู่ในโครงสร้างจึงเป็นการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซล ในอดีตมีความพยายามที่จะลดปริมาณความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันอิสระที่ไม่อิ่มตัวสูงๆทโดยการเติมไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเดิม (Moser, 2008) (conventional catalyst) เช่น โลหะนิกเกิล ทำให้ได้อนุพันธ์ที่ไม่เป็นที่ต้องการสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตและยากต่อการควบคุมให้มีความจำเพาะ นอกจากนี้มีการนำโลหะมีค่าเช่น แพลทินัม (Pt) (Nohair, 2007) โรเดียม (Rh) (Nikolaou, 2009) และแพลลาเดียม (Pd) (Karl et. al, 2013) มาใช้ แต่ก็ได้ไบโอดีเซลที่มีกรดไขมันอิ่มตัวที่สูงทำให้ค่าจุดหลอมเหลวสูงขึ้น ทำให้เกิด ปัญหาการใช้งานเมื่ออุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้มีรายงานการนำโลหะทองแดง (Cu) มาทดสอบพบว่ามีประสิทธิภาพและความจำเพาะสูงต่อปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบางส่วนสูงต่อเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว (Ravasio et. al, 2013) โดยสามารถลดความไม่อิ่มตัวโดยปราศจากการเพิ่มขึ้นของเอสเทอร์ของกรดไขมันอิ่มตัว เช่น การใช้ Cu/SiO_2 และ Cu/Al_{2O3} พบว่ามีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในกรดไขมัน linoate C18:3 ไปเป็น oleate C18:1 โดยที่ oleate C1 8:1 ไม่เกิดปฏิกิริยา แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu จะมีประสิทธิภาพสูงอย่างไรก็ตามการปฏิกิริยายังต้องการ 2 ขั้นตอน เพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพสูง ตามที่มีการศึกษาค้นคว้า แนวคิดในการลดปฏิกิริยาให้เหลือขั้นตอนเดียวมีรายงานในปี 2010 โดย Ru Yang และผู้ร่วมงาน (Yang et. al, 2010) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO บนตัวรองรับ SrO ในการเตรียมไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดปอ (hemp seed) พบว่ามีประสิทธิภาพที่ดีโดยสามารถผลิตไบโอดีเซลด้วยร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 96 ที่อุณหภูมิ 180°C ความดัน 3 MPa และสามารถลดค่าไอดีนลงเหลือ 113 โดยสามารถกำจัดกรดไขมัน methyl linolenate และ เพิ่มกรดไขมัน methyl oleate โดยปราศจากการเพิ่มขึ้นของกรดไขมัน methyl stearate จากความจำเพาะในการเลือกเติมไฮโดรเจน Hee-Yong Shina และคณะ รายงานการเตรียมไบโอดีเซลคุณภาพสูง (Shina et. al, 2013) จากน้ำมันถั่วเหลืองโดยการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชันบางส่วนอย่างต่อเนื่องโดยใช้โลหะทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะเหนือวิกฤติของเมทานอล (supercritical methanol) ที่อุณหภูมิ 320°C ความดัน 20 MPa ผลการทดลองพบว่าสามารถเปลี่ยนเมททิลเอสเทอร์ที่มีพันธะคู่ที่ไม่อิ่มตัวหลายตำแหน่ง เป็นเมททิลเอสเทอร์ที่มีพันธะคู่ที่ไม่อิ่มตัวเพียงตำแหน่งเดียว และพบว่าปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปได้แม้ในสภาวะที่ปราศจากแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากไฮโดรเจนแก๊สสามารถเกิดจากการสลายตัวของเมทานอล จากรายงาน

ข้างต้นจะเห็นได้ว่าการผลิตและการปรับปรุงคุณภาพไบโอดีเซลในขั้นตอนเดียวมีความเป็นไปได้ แต่อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่ายังคงต้องใช้อุณหภูมิที่สูงและความดันที่สูงกว่าสภาวะที่ใช้ในการผลิต ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันเพียงอย่างเดียว

1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจออกแบบพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนคุณภาพสูงที่สามารถผลิตและปรับปรุงคุณภาพไบโอดีเซลได้พร้อมกัน เพื่อให้ได้ผลผลิตไบโอดีเซลในปริมาณและในมาตรฐานที่ยอมรับสำหรับการนำไปใช้ในภาคการขนส่งโดยสามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชันบางส่วนในขั้นตอนเดียว ได้ที่อุณหภูมิ และความดันที่ต่ำลง เพื่อลดต้นทุนการผลิตและเพิ่มศักยภาพในการประยุกต์ใช้ โดยใช้วัตถุดิบเริ่มต้นเป็นน้ำมันจากต้นสบู่ดำ และใช้องค์ความรู้จากการออกแบบและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนออกมาแบบควบคุมพื้นผิวให้มีฟังก์ชันการทำงานตามต้องการ ออกแบบและปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.4 ขอบเขตของโครงการวิจัย

ออกแบบและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนโลหะ / โลหะออกไซด์ที่มีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชัน เพื่อการผลิตไบดีเซลคุณภาพสูงในขั้นตอนเดียวจากน้ำมันสบู่ดำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์เป็นหลัก ร่วมกับโลหะ/โลหะออกไซด์ตัวอื่นๆ ได้แก่ โลหะทองแดง และโลหะแพลลาเดียม ที่มีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ที่อุณหภูมิต่ำ (60-120 องศาเซลเซียส) และความดันของแก๊สไฮโดรเจนต่ำ (0.5-5 MPa) หรือที่ความดันบรรยากาศ

1.5 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

เชื้อเพลิงชีวภาพ เป็นหนึ่งในพลังงานทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบ่งออกเป็น 3 ยุค ได้แก่ ยุคแรก เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้มาจากวัตถุดิบที่เป็นอาหารของมนุษย์ เช่น แป้ง น้ำตาล ไขมันสัตว์ และน้ำมันพืช ซึ่งทั้งหมดนี้ เป็นผลิตภัณฑ์อาหารได้จากข้าวโพด อ้อย ผักกาดฝรั่ง ข้าวฟ่าง ข้าวสาลี เชื้อเพลิงชีวภาพยุคแรกที่พบมากที่สุด ได้แก่ 1) ไบโอดีเซล ได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน ของน้ำมันพืช เช่นถั่วเหลือง ทานตะวัน ปาล์ม 2) เอทานอล ได้จาการหมักน้ำตาลจากพืช เช่น อ้อย มันสำปะหลัง 3) ก๊าซชีวภาพ จากการหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจนของขยะอินทรีย์และเศษซากพืชเป็นพืชพลังงาน ยุคที่สองของพัฒนาการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวล (second-generation biofiel) คือการพัฒนาเพื่อเอาชนะข้อจำกัดของระยะที่หนึ่ง โดยเน้นการผลิตพลังงานชีวมวลจากพืชที่ไม่ใช่อาหารเพื่อลดปัญหาการแย่งชิงทรัพยากรระหว่างพืชอาหารและพืชพลังงานน้ำมัน ได้แก่ พืชไม้และเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร ซึ่งสกัดได้ยากขึ้น จึงต้องใช้เทคโนโลยีขั้นสูง เทคโนโลยีที่รู้จักกันดียุคที่สองเรียกว่า กระบวนการ lignocellulosic ซึ่งใช้ แหล่งทรัพยากรชีวภาพที่กว้างขึ้นตั้งแต่ผลผลิตการเกษตรถึงป่าไม้ ยุคที่ 3 เป็นการการนำสาหร่ายมาใช้เป็นแหล่งวัตถุดิบ

คุณภาพของไบโอดีเซลขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างของน้ำมันที่เป็นวัตถุดิบเริ่มต้น เช่น ความไม่อิ่มตัวหรือปริมาณพันธะคู่ในโครงสร้าง ความยาวของสายโซ่จากโมเลกุลกรดไขมันและการเกิดสายโซ่กิ่ง ในบรรดาลักษณะทางโครงสร้างเหล่านี้ ความไม่อิ่มตัวเนื่องจากพันธะคู่เป็นปัจจัยสำคัญที่สุดที่ส่งผลต่อสมบัติของไบโอดีเซล ซึ่งค่าไอโอดีน ความคงตัวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน เลขซีเทน สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ ความหนืด และ

ความลื่น ถูกกำหนดจากปริมาณความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันในเอสเทอร์ ค่าไอโอดีนและสมบัติการไหลจะเพิ่มขึ้นเมื่อน้ำมันมีองค์ประกอบของกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวมากขึ้น ในขณะที่เลขซีเทนและเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันจะลดลงเมื่อปริมาณความไม่อิ่มตัวเพิ่มขึ้น ดังนั้นการดัดแปลงโครงสร้างให้มีความไม่อิ่มตัวที่เหมาะสมจะทำให้ได้ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพอยู่ในกรอบมาตรฐาน วิธีที่นิยมใช้คือการเติมไฮโดรเจนในตำแหน่งที่ไม่อิ่มตัวของน้ำมันหรือเอสเทอร์ของกรดไขมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีค่าไอโอดีนลดลงตามต้องการ

ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจเป็นได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยากรดและเบส และเพื่อให้ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่สูง การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความสำคัญเป็นอันดับต้นๆ เช่นเดียวกันการพัฒนาคุณภาพของไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันก็ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อลดการใช้พลังงานจากการใช้อุณหภูมิ และลดต้นทุนจากการผลิตที่ต้องใช้ความดันสูง ดังนั้นหากเราสามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทำงานได้ทั้งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชัน จะทำให้ได้ไบโอดีเซลคุณภาพสูงที่มีต้นทุนการผลิตต่ำ และมีกำลังการผลิตในเชิงพาณิชย์มากขึ้น

การพัฒนาทางด้านด้านนาโนศาสตร์และนาโนเทคโนโลยีอย่างรวดเร็วในช่วงไม่นานมานี้ ทำให้นักวิทยาศาสตร์มีโอกาสที่จะออกแบบโครงสร้างระดับนาโนให้มีขนาด รูปร่าง และองค์ประกอบได้ตามต้องการ ซึ่งนอกจากจะทำให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเป็นที่น่าพอใจแล้ว ยังสามารถปรับแต่งสมบัติทางฟิสิกส์และสมบัติทางเคมีในระดับอะตอมให้มีความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย งานวิจัยนี้มีแนวคิดที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนเพื่อการผลิตไบโอดีเซลคุณภาพสูง เพื่อแก้ไขข้อจำกัดของไบโอดีเซลปรกติ โดยพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทำงานได้ดีทั้งกระบวนการทรานเอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชันในขั้นตอนเดียว ที่อุณหภูมิและความดันต่ำ และหวังผลว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาได้จะสามารถนำไปใช้ต่อยอดสู่การผลิตดีเซลชีวภาพสังเคราะห์ (bio-hydrogenated diesel) ซึ่งเป็นน้ำมันไบโอดีเซลที่มีโครงสร้างเหมือนกับน้ำมันดีเซลจากเชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งขณะนี้ยังต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง เพื่อลดการใช้อุณหภูมิและความดันที่สูง ตอบสนองการพัฒนาเทคโนโลยีใหม่สำหรับเครื่องยนต์ดีเซล

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

องค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้ จะสามารถตีพิมพ์เพื่อเผยแพร่ในวรสารวิชาการระดับ ประเทศและนานาชาติ นอกจากนี้การพัฒนากระบวนการผลิตไอโอดีเซล เป็นการตอบสนองนโยบายด้านการพัฒนาพลังงานทางเลือกจากชีวภาพ สร้างความมั่นคงด้านพลังงานชีวภาพ และเพื่อสนับสนุนการพัฒนาประเทศและความเข้มแข็งภาคเกษตร นอกจากนี้การเกิดปฏิกิริยาในตอนเดียว สามารถลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลคุณภาพสูง ช่วยประหยัดพลังงานและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

บทที่ 2
วิธีการทดลอง

2.1 เครื่องมือวิเคราะห์ อุปกรณ์และสารเคมี

เครื่องมือวิเคราะห์

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน: Tranmission electron microscope (TEM) รุ่น TECNAI 20 ยี่ห้อ Phillip, Holloand สถานที่วิเคราะห์ ศูนย์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: Scanning electron microscope (SEM) รุ่น LEO 1450 VP ยี่ห้อ LEO, England สถานที่วิเคราะห์ ศูนย์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์: รุ่น FTNMR 400 MHz บริษัท Bruker สถานที่วิเคราะห์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray Diffractometer; XRD บริษัท Bruker
รุ่น D8 ADVANCE สถานที่วิเคราะห์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area analyzer): รุ่น Belsorp-max, Japan สถานที่วิเคราะห์ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (*สวทช.*)

อุปกรณ์

เครื่องหมุนเหวี่ยงความเร็วสูง (Centrifuge, รุ่น Neofuge 15, Heal Force)

ตู้อบลมร้อน (Oven SL Shellab)

เตาเผาความร้อนสูง (Carbolite, Science Promotion)

เตาแม่เหล็กความร้อน (Magnetic stirrer hot plate) และเครื่องควบคุมอุณหภูมิ
(Thermosatted, Hero Lab Equipment, Heto DT Hetotherm)

ปั๊มสูญญากาศ (vacuum pumps, Millipore รุ่น wp6222050)

เครื่องชั่งสาร (balance) ทศนิยม 4 ตำแหน่ง

อ่างอัตราโซนิค (Ultrasonic cleaner manufacture expert)

Teflon-lined stainless steel autoclave: บริษัท Xi’an Taikang Biotechnology Instrument Co., Ltd. ขนาด 50 มิลลิลิตร

สารเคมี

แคลเซียมไนเตรท เตตระไฮเดรต (Calcium nitrate tetrahydrate, $Ca(NO_3)_2 \bullet 4H_2O$)
บริษัท Loba Chmie

คอปเปอร์ไนเตรดไตรไฮเดรต (Copper (II) nitrate trihydrate, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$) บริษัท QreC

แพลเลเดียมไนเตรทไดไฮเตรต (Palladium II nitrate dehydrate, $Pd(NO_3)_2.2H_2O$)
บริษัท Sigma-aldrich

คลอโรฟอร์มดิวเทอเรียม (Chloroform-d, CCl_3D) บริษัท Sigma-aldrich

โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) บริษัท Ajax Finechem

โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potascium hydroxide, KOH) บริษัท QRëC
โพลิไวลนิลไพรโรลิโดน (Polyvinylpyrrolidone, $(C_6H_9NO)_N$) บริษัท Sigma-aldrich
ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$)
เมธานอล (Methanol, CH_3OH)
โทลูอีน (Toluene, $C_6H_5CH_3$) บริษัท Lab-scan
เอทิลีน ไกลคอล (Ethlene glycol, $C_2H_6O_2$) บริษัท QRëC
ไอโซโพรพานอล (Isopropanol, C_3H_8O) บริษัท Ajax Finechem
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide, NaOH) บริษัท Ajax Finechem
พารา-ไนโตรอะนิลีน (p-nitroaniline, $C_6H_6N_2O_2$) บริษัท Sigma-aldrich
4-ไนโตรแอนาลีน (4-nitroanaline, $C_6H_6N_2O_2$) บริษัท Sigma-aldrich

2.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบน้ำมันสบู่ดำ

น้ำมันสบู่ดำได้รับจากโครงการไบโอดีเซล มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ประเทศไทย วิเคราะห์ชนิดและปริมาณของกรดไขมันอิสระที่เป็นองค์ประกอบในรูปเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันน้ำมันสบู่ดำกับโซเดียมไฮดรอกไซด์และเมทานอล

2.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์

ตวงเอทิลีนไกลคอลปริมาตร 100.0 มิลลิลิตร ใส่ขวด 3 คอขนาด 250 มิลลิลิตร ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เติมแคลเซียมไนเตรทเตะตระไฮเดรท 48.00 กรัม PVP 6.5 กรัม คนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน ค่อยๆ หยดสารลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4.30 โมลาร์ ปริมาตร 48.0 มิลลิลิตรลงในสารละลายที่เตรียมไว้ด้วยอัตราเร็วประมาณ 3 มิลลิลิตร/นาที สารละลายมีลักษณะมีลักษณะขุ่นขาว คนต่อเป็นเวลา 30 นาที และปล่อยให้ของผสมที่ได้อยู่นิ่งที่อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 5 นาที ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นเจล กรองขณะร้อน ล้างตะกอนด้วย 2-โพรพานอลโดยใช้ ultrasonic bath แยกตะกอนโดยวิธีเซนทริฟิวก์ อบตะกอนที่ได้ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำของแข็งที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิที่ต้องการศึกษาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.4 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะแพลเลเดียม

ชั่งแพลเลเดียมไนเตรทไดไฮเดรต 0.0280 กรัม และพอลีไวนิลไพโรริโดน 0.06 กรัม ละลายในเอธิลีนไกลคอล 15 มิลลิลิตร ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สารแขวนลอยของอนุภาคนาโนที่ได้สามารถแยกออกจากตัวกลางโดยเติมอะซิโตนและเซนทริฟิวก์ ล้างตะกอนด้วยอะซิโตน 2 ครั้ง เก็บตะกอนที่ได้ภายใต้เมธานอลที่ปราศจากน้ำ

2.5 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะทองแดง

ชั่งคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต 0.121 กรัม และพอลีไวนิลไพโรริโดน 0.48 กรัม ใส่ขวดสามคอ เติมเอทิลลีนไกลคอลปริมาตร 30.0 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน นำไปรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศ

ไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แยกตะกอนออกโดยการเซนติฟิวจ์ และล้างตะกอนที่ได้ด้วยเอทานอล และทำให้แห้งภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

2.6 การเตรียมคอลลอยด์นาโนโลหะ/แคลเซียมออกไซด์

เตรียมอนุภาคนาโนโลหะแพลเลเดียม/แคลเซียมออกไซด์ และอนุภาคนาโนโลหะทองแดง/แคลเซียมออกไซด์ในตัวกลางเมทานอล โดยผสมนาโนแคลเซียมออกไซด์และอนุภาคนาโนโลหะแพลเลเดียม ตามร้อยละโดยโมลที่ต้องการศึกษาในตัวกลางเมทานอล ทำให้กระจายตัวโดยใช้อ่างน้ำอัลตราโซนิค และคนโดยใช้แท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 15 นาที

2.7 การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์ขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของอนุภาคนาโนที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission electron microscope ; TEM) และเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (scanning electron microscopy ; SEM) ศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray diffraction) วิเคราะห์องค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุโดยเทคนิค Energy-dispersive X-ray spectrometer; EDX ที่ต่อเชื่อมกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด และหาพื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดของรูพรุน โดยใช้เทคนิค BET

2.8 การหาระดับความเป็นเบสโดยวิธี Hammett indicator

นำชั่งตัวอย่างที่เตรียมได้ 2.5 มิลลิกรัม ใส่ในหลอดทดลอง เติมเมทานอลปริมาตร 4.0 มิลลิลิตร และหยดสารละลายอินดิเคเตอร์ที่ต้องการศึกษา ได้แก่ ฟีนอล์ทาลีน 2,4-ไนโตรอะนิลีน และ 4-ไนโตรแอนาลีน ปริมาตร 2.0 มิลลิลิตร ลงในหลอด คนสารละลายให้เข้ากันแล้วตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง สังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของตัวเร่งปฏิกิริยา (Rahul, *et.al*. 2011)

2.9 การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำโดยนาโนแคลเซียมออกไซด์

ตวงน้ำมันสบู่ดำปริมาตร 30.0 มิลลิลิตร ใส่ในรีแอกเตอร์ Teflon line stainless steel autoclave เติมสารแขวนลอยของนาโนแคลเซียมออกไซด์ในเมทานอลตามปริมาณที่ต้องการศึกษา ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ตามเวลาที่ต้องการศึกษา นำของผสมที่ได้ใส่ขวดรูปทรงกระบอกเพื่อดูการแยกชั้นของไบโอดีเซล แยกชั้นไบโอดีเซลที่ได้ไปล้างด้วยน้ำ และแยกไคลสบู่ออกโดยวิธีเซนทริฟิวก์ ล้างไบโอดีเซลที่ได้ด้วยน้ำประมาณ 3-4 รอบ จนกระทั่งไม่พบไคลสบู่แยกออกมา กำจัดน้ำออกจากไบโอดีเซลโดยนำไปต้มระเหยไล่น้ำออกที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส วิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันเป็นไบโอดีเซล (เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน) โดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ จากการวัดสัญญาณ ^{1}H-NMR ศึกษาสภาวะต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ได้แก่ ร้อยละโดยน้ำหนักแคลเซียมออกไซด์ต่อน้ำมัน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

2.10 การผลิตไบโอดีเซลในขั้นตอนเดียวปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชันบางส่วน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ/นาโนแคลเซียมออกไซด์

ผสมน้ำมันสบู่ดำ 30 มิลลิลิตร และสารแขวนลอยของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ/นาโนแคลเซียมออกไซด์ในเมธานอล 11 มิลลิลิตร (ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันสบู่ดำ) ในรีแอกเตอร์ Teflon line stainless steel autoclave ขนาด 50 มิลลิลิตร ผ่านแก๊สไนโตรเจนเพื่อไล่ออกซิเจนออกจากระบบ และอัดแก๊สไฮโดรเจนลงในรีแอกเตอร์ความดัน 20 บาร์ท ให้ความร้อนที่อุณหภูมิตามที่ต้องการศึกษา เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง ปล่อยให้รีแอกเตอร์เย็นจนถึงอุณหภูมิห้องก่อนปล่อยแก๊สไฮโดรเจนออก เทผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกใส่หลอดทดลองขนาดใหญ่ และปล่อยให้เกิดการแยกส่วน ใช้หลอดหยดดูดเมทานอลที่เหลืออยู่ชั้นบนออก ส่วนของน้ำมันล้างด้วยน้ำหลายๆ ครั้งจนกระทั่งน้ำล้างใส ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นกรดไขมันอิสระของเมทิลเอสเทอร์ (% FAME) และค่าเลขไอโอดีนโดยเทคนิค ^{1}H-NMR

ศึกษาปัจจัยต่างที่มีผล เช่น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เวลา และ อุณหภูมิ ความดันแก๊สไฮโดรเจน เป็นต้น เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่จะทำให้ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่สูง และคุณภาพได้เกณฑ์มาตรฐาน

2.11 การวิเคราะห์ค่าร้อยละความไม่อิ่มตัว (Degree of Unsaturation; DU)

. ไบโอดีเซลที่ผ่านกระบวนการเติมไฮโดรเจนประกอบด้วยกรดไขมันอิสระที่มีปริมาณพันธะคู่ที่แตกต่างกัน วิเคราะห์ร้อยละความไม่อิ่มตัวของไบโอดีเซลที่ผลิตได้โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทรกราฟี โดยร้อยละความไม่อิ่มตัวคำนวณได้ตามสมการที่ 2.1 (Yang et. al, 2010)

$$\begin{aligned} DU = &(\text{mono-unsaturated C18:1; wt\%}) \\ &+2 \times (\text{di-unsaturated C18:2; wt\%}) \\ &+3 \times (\text{tri-unsaturated C18:3; wt\%}) \end{aligned} \qquad (2.1)$$

2.12 การวิเคราะห์ค่าไอโอดีน (iodine value; IV)

วิเคราะห์ค่าไอโอดีนของน้ำมันสบู่ดำและไบดีเซลที่ผลิตได้โดยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนต์ จากสเปกตรัมที่ได้สามารถคำนวณค่าไอโอดีน ตามรายงานของ Kumar และผู้ร่วมงาน ตามสมการที่ 2.2 (Kumar et.al, 2012)

$$IV = \frac{253.808}{MW} \times DBs \times 100 \qquad (2.2)$$

MW = น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย

DBs = จำนวนพันธะคู่

2.13 การวิเคราะห์ความหนาแน่น

ปิเปตไบโอดีเซลที่ผลิตได้ 5.00 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ที่แห้ง และสะอาดนำไปชั่งน้ำหนัก บันทึกผล นำค่าที่ได้มาแทนในสูตร ดังสมการที่ 2.3

จากสูตรความสัมพันธ์ $$d = \frac{m}{v} \qquad (2.3)$$

กำหนดให้ d = ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)
m = น้ำหนักของไบโอดีเซล (กรัม)
v = ปริมาตรของไบโอดีเซล (มิลลิลิตร)

2.14 การวิเคราะห์ค่ากรดไขมันอิสระ

ชั่งน้ำมันปาล์มดิบ 2.00 กรัมใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายผสมระหว่างโพรพานอลกับโทลูอีน (1:1) pH=7 ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร และหยดอินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาลีนที่เตรียมในโพรพานอล 3 หยด นำไปไทเตรทด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1N หรือ 0.1M (ที่เทียบมาตรฐานโดยโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต) จนถึงจุดยุติ (สารละลายใสไม่มีสีเปลี่ยนเป็นสีชมพู) บันทึกปริมาตรที่ใช้ และคำนวณหาค่ากรดไขมันอิสระได้จากสมการที่ 2.4

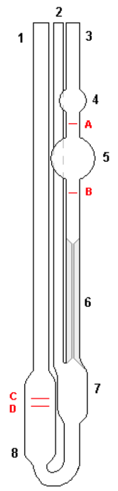
$$\text{Acid Value} = \frac{\text{ปริมาณ}KOH \times \text{ความเข้มข้น}KOH \times \text{มวลโมเลกุล}KOH}{\text{น้ำหนักน้ำมันปาล์มดิบ}(g)} \qquad (2.4)$$

2.15 การวิเคราะห์ค่าความหนืด

ปิเปตไบโอดีเซล 11.00-15.00 มิลลิลิตร ใส่ลงในวิสโคมิเตอร์ในหลอดหมายเลข 1 จะได้สารละลายที่มีปริมาตรอยู่ในช่วง C-D และขณะที่ใช้ลูกยางดูดให้ของเหลวไหลขึ้นมาในหลอดหมายเลข 3 มาจนของเหลวอยู่เข้าไปในกระเปาะหมายเลข 4 ก็ใช้นิ้วปิดที่หลอดหมายเลข 2 แสดงดังรูปที่ 2.1 สังเกตเมื่อของเหลวไหลมาจุดที่ A เริ่มจับเวลา ซึ่งจะมีรอยปะที่หลอดทำการจับเวลาจนกระทั่งของเหลวไหลผ่านจุดที่ B สิ้นสุดการจับเวลา นำเวลาที่ได้ไปคำนวณหาความหนืดได้จากสมการที่ 2.5 เทียบค่าความหนืดกับน้ำ

$$\eta = Kt\rho \qquad (2.5)$$

กำหนดให้ K = ค่าคงที่ของเครื่องมือ
η= ความหนืดของของเหลว
t = เวลาที่ของเหลวใช้ในการไหลจากจุดที่ A ถึงจุดที่ B
ρ = ความหนาแน่นของของเหลว



รูปที่ 2.1 อัปเบลอดวิสโคมิเตอร์

บทที่ 3
ผลการทดลองและอภิปราย

3.1 การวิเคราะห์กรดไขมันองค์ประกอบน้ำมันสบู่ดำ

องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันเป็นตัวกำหนดคุณภาพของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ น้ำมันแต่ละชนิดมีจำนวนคาร์บอนอะตอมและจำนวนพันธะคู่ที่แตกต่างกัน ซึ่งสัมพันธ์กับประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานและการปลดปล่อยพลังงานระหว่างการเผาไหม้กับออกซิเจนในเครื่องยนต์ ในการทดลองนี้เลือกใช้น้ำมันสบู่ดำ ซึ่งเป็นพืชที่ทีศักยภาพสามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล และไม่สามารถใช้ในการบริโภคได้ การใช้น้ำมันสบู่ดำผลิตไบโอดีเซลจึงไม่มีผลกระทบในด้านการแย่งชิงวัตถุดิบจากน้ำมันพืชที่ใช้ในการบริโภค ในน้ำมันชนิดต่างๆ ประกอบด้วยชนิดและปริมาณกรดไขมันที่แตกต่างกัน ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันสบู่ดำ แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของกรดไขมันอิสระในน้ำมันสบู่ดำ

กรดไขมันอิสระ	**ร้อยละ**
Palmitic acid (16:0)	14.75
Stearic acid (18:0)	6.93
Oleic acid (18:1)	43.11
Linoleic acid (18:2)	35.21
Total saturated fatty acids	21.68
Total unsaturated fatty acids	78.32

จากตารางจะเห็นได้ว่าน้ำมันสบู่ดำตัวอย่าง มีปริมาณกรดไขมันอิสระชนิดไม่อิ่มตัวสูง โดยเฉพาะ linoleic acid ซึ่งโครงสร้างมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง ซึ่งว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดออกซิเดชันและชนิดของกรดไขมันโอเลอิก ไลโนเลอิด และไลโนเลนิกกับออกซิเจน คือ 1 เท่า 27 เท่า และ 77 เท่าตามลำดับ นำน้ำมันที่มีปริมาณกรดไลโนเลอิด และไลโนเลนิก สูง เมื่อผลิตเป็นไบโอดีเซล จะทำให้มีความคงตัวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation stability) ต่ำ ทำให้สลายตัวได้ง่ายไม่สามารถเก็บได้นานในสภาวะแวดล้อมที่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

โดยทั่วไปการสลายตัวของไบโอดีเซลเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเมื่อสัมผัสกับความชื้นและจุลินทรีย์ โดยมีความร้อนและแสงแดดเป็นตัวช่วยเร่งปฏิกิริยา การเกิดออกซิเดชันเกิดที่พันธะคู่ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว หลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วทำให้เกิด หมู่ hydroperoxides จับกับสายโซ่ของกรดไขมัน ทำให้เกิดในไบโอดีเซล สายโซ่นี้สามารถเกิดเป็นพอลิเมอร์ ทำให้เกิดการอุดตันที่หัวฉีดและระบบจ่ายเชื้อเพลิง เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ขึ้นอยู่กับประเภทและสมบัติของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ ค่าเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เกณฑ์มาตรฐาน กำหนดให้มีค่าสูงกว่า 6 ชั่วโมง ที่ 110 องศา

เซลเซียส สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของน้ำมันสบู่ดำ ส่งผลต่อกระบวนการผลิต สมบัติบางประการของน้ำมันสบู่ดำที่ใช้เป็นวัตถุดิบแสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของน้ำมันสบู่ดำ

พารามิเตอร์	ค่าที่วิเคราะห์ได้
ปริมาณกรดไขมันอิสระ	14 มิลลิกรัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม
ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส	960 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร
ความหนืด ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	35 เซนติสโตกส์
เลขไอโอดีน	97 กรัม ไอโอดีน /100 กรัม

จากตารางที่ 3.2 น้ำมันสบู่ดำที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตนอกจากะมีค่าความหนาแน่นและความหนืดทางจลศาสตร์ที่สูงและปริมาณกรดไขมันอิสระในปริมาณที่สูง ในขณะมี่ค่าไอโอดีนมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานไบโอดีเซล (97 กรัม ไอโอดีน /100 กรัม)

โดยทั่วไปปริมาณกรดไขมันอิสระที่ปนอยู่ในน้ำมันที่จะนำมาผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียวโซเดียมไฮดรอกไซด์ ไม่ควรเกิน 3 มิลลิกรัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัมน้ำมัน การมีปริมาณกรดไขมันอิสระปนเปื้อนในปริมาณสูง จะทำให้เกิดสบู่จากปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันในสภาวะที่เป็นเบส โดยทั่วปการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระปนอยู่สูง ต้องเตรียมผ่านกระบวน 2 ขั้นตอน คือขั้นการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นไบโอดีเซล แล้วจึงทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันต่อ การทำปฏิกิริยาสองขั้นตอนทำให้มีต้นทุนการผลิตสูงขึ้น อย่างไรก็ตามมีรายงานการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ ในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง พบว่าสามารถผลิตไบโอดีเซลได้สูงร้อยละ 98 และปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาสปอนนิฟิเคชันน้อยกว่า เมื่อเทียบกับการใช้แคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่กว่า

ความหนืดของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ การปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันสบู่ดำให้ได้เป็นไบโอดีเซล จะเป็นการลดค่าความหนืดลง

ค่าไอโอดีนแสดงพันธะคู่ที่มีอยู่ในน้ำมัน ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ การมีค่าไอโอดีนต่ำ แสดงถึงการมีสัดส่วนกรดไขมันอิ่มตัวในโครงสร้างสูง มีแนวโน้มในการเกิดออกซิเดชันต่ำ เสถียรภาพต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถประมาณได้จากค่าไอโอดีน อย่างไรก็ตามค่าไอโอดีนไม่ได้เป็นตัวกำหนดความเสถียรของเชื้อเพลิง ค่าไอโอดีนหาได้จากจำนวนพันธะคู่ที่มีอยู่ในสายโซ่ของกรดไขมันในเชื้อเพลิงโดยมีค่าเท่ากับจำนวนกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดซับที่ตำแหน่งพันธะคู่ในน้ำมัน 100 กรัม ดังนั้น การมีค่าไอโอดีนสูงแสดงว่ามีจำนวนพันธะคู่มากกว่า แต่ไม่ได้หมายความถึงตำแหน่งพันธะคู่ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งในบางกรณีอาจชี้นำผิดทางได้

3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และอนุภาคนาโนโลหะ ทองแดง และแพลเลเดียม ซึ่งมีรายงานการใช้เป็นตัวเร่ง

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างนาโนโลหะและนาโนแคลเซียมออกไซด์ จะช่วยให้ ปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน และปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน เกิดได้ในขั้นตอนเดียว ได้ไบโอดีเซลที่มีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันสูงขึ้น

3.2.1 การสังเคราะห์นาโนแคลเซียมออกไซด์

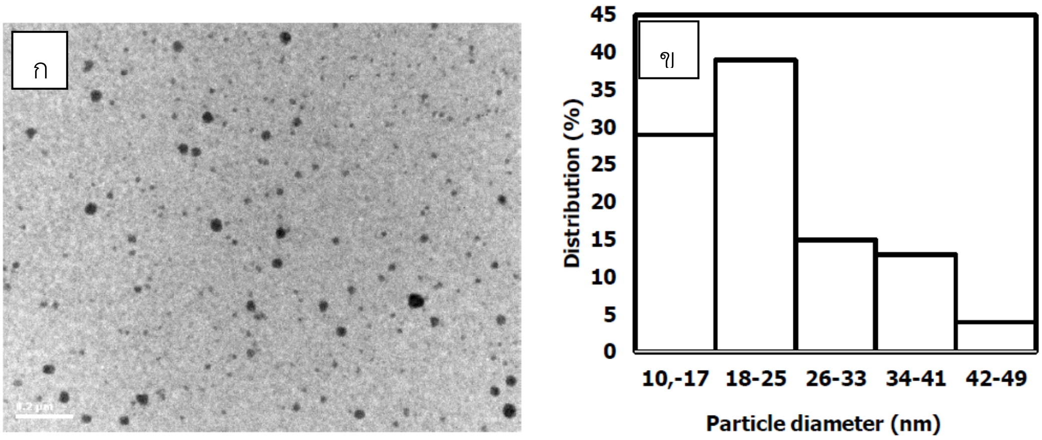
นาโนแคลเซียมออกไซด์ เตรียมโดยการเผานาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้ จากการควบคุมปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของแคลเซียมไนเตรท ในสภาวะเบส ดังสมการที่ 3.1

$$Ca(NO_3)_2\ (aq) + NaOH \rightleftharpoons (aq)\quad Ca(OH)_2(s) + NaNO_3\ (aq) \qquad (3.1)$$

ค่า pH พบว่ามีความสำคัญต่ออัตราการการเกิดไฮโดรลิซิส หากความเข้มข้นของแคลเซียมไอออนและความเข้มข้นของเบสที่ใช้สูง จนทำให้ผลคูณความเข้มข้นของของแคลเซียมไอออนและไฮดรอกไซด์ไอออน จะทำให้เกิดตะกอนขุ่นขาวของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ทันที ถ้าเติมเบสในปริมารที่เหมาะสม และค่อยๆเติมในขณะที่มีการคนอย่างแรง จะทำให้ได้เกิดเจลสีขาวขุ่น การใช้เอทธิลีนไกลคอลเป็นสารตัวกลางที่มีความหนืดจะช่วยให้แคลเซียมไฮดรอกไซด์แขวนลอยได้ดีขึ้น ในขั้นตอนการแยกใช้วิธีกรองตะกอน ซึ่งควรทำทำขณะร้อนเนื่องจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์สามารถละลายได้ในเอทธิลีนไกลคอล และละลายได้ขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้เอทธิลีนไกลคอลสามารถดูดซับที่พื้นผิวของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ได้ดี ทำให้อนุภาคมีแนวโน้มเกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อนในระหว่างขั้นตอนการกรอง การล้างตะกอนที่กรองได้ด้วย 2- โพรพานอล ภายใต้คลื่นความถี่สูง จะช่วยให้อนุภาคกระจายตัวในรูปคอลลอยด์ โดยสามารถใช้เทคนิคเซนทริฟิวก์เพื่อแยกตะกอนออกต่อไป เมื่อนำตะกอนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ได้ไปเผา (calcination) ผ่านปฏิกิริยาการสลายตัวโดยใช้ความร้อนเพื่อกำจัดน้ำ จะได้นาโนแคลเซียมออกไซด์ โดยแคลเซียมไฮดรอกไซด์จะสลายตัวเป็นแคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ 375-480 องศาเซลเซียส (Mirghiasi, *et al*., 2014)

จากการทดลองมีการเติมพอลิไวนิลไพโรลิโดน เพื่อทำหน้าที่เป็นสารช่วยเสถียร ช่วยให้อนุภาคนาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้มีการกระจายตัวได้ดีในตัวกลางที่เป็นของเหลวในรูปของคอลลอยด์ สามารถป้องกันการรวมตัวของอนุภาค โดยใช้ความเกะกะของโมเลกุลซึ่งมีขนาดใหญ่ และการดูดซับของโมเลกุลพอลิไวนิลไพโรลิโดนนี้ที่พื้นผิวของอนุภาคจะทำให้เกิดเป็นชั้นๆซึ่งจะป้องกันการเข้ามารวมตัวกันของอนุภาคได้
โดยทั่วไป PVP ที่เกิดแรงกระทำกับโลหะออกไซด์จะสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของพีวีพีบริสุทธ์ (450 องศาเซลเซียส) (Borodko, *et al*., 2006) ดังนั้นการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่าจึงสามารถช่วยกำจัด PVP ออกจากโครงสร้างโดยคงเหลือไว้แต่เพียงแคลเซียมออกไซด์

การวิเคราะห์ขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้ณเย ใช้เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน แสดงดังภาพที่ 3.1

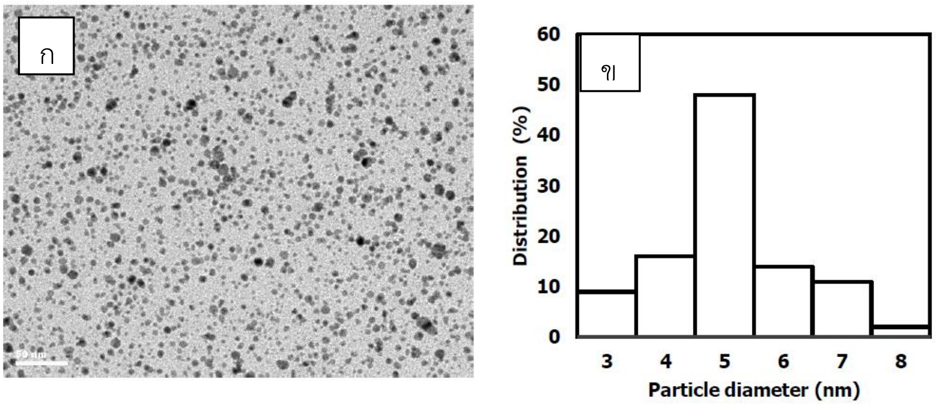


รูปที่ 3.1 ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน TEM นาโนแคลเซียมออกไซด์ ข) กราฟการกระจายขนาดอนุภาค

จากภาพถ่าย TEM ในรูปที่ 3.1 (ก) จะเห็นว่าอนุภาคนาโนแคลเซียมซิลิออกไซด์ที่เตรียมได้ มีลักษณะเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวของอนุภาคสูง ผลการวิเคราะห์กระจายตัวของขนาดอนุภาค (ภาพ 3.1 ข) พบว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้มีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 20$\pm$14 นาโนเมตร

3.2.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะแพลเลเดียม

นาโนแพลเลเดียม เตรียมโดยกระบวนการพอลิออล (polyol process) ใช้เกลือแพลเลเดียมไนเตรทเป็นโลหะพรีเคอเซอร์ ใช้เอธิลีนไกลคอล เป็นสารตัวกลางและตัวรีดิวซ์ ใช้พอลิไวนิลไพโรลิโดนเป็นสารช่วยเสถียร หลังจากเกิดปฏิกิริยารีดักชัน จะได้ผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นคอลลอยด์สีน้ำตาล ซึ่งสามารถแยกออกโดยวิธีตกตะกอนในอะซิโตน และเซนทริฟิวก์ ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนแพลเลเดียมมีลักษณะเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวที่ดี ผลการหาขนาดของอนุภาคโดยพบว่ามีขนาด 5.5$\pm$1.9 นาโนเมตร ภาพถ่าย TEM และกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียม ข) กราฟการกระจายตัว

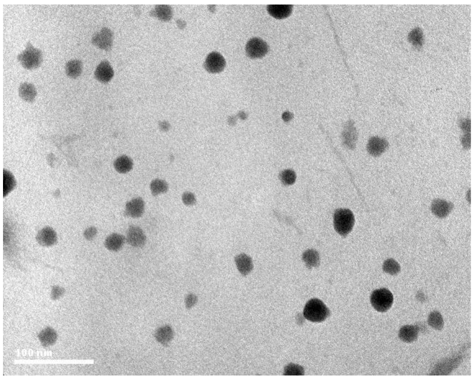
3.2.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะทองแดง

นาโนโลหะทองแดงเตรียมโดยกระบวนการพอลิออลเช่นเดียวกับวิธีการเตรียมนาโนโลหะแพลเลเดียมข้างต้น แต่เนื่องจากอนุภาคนาโนโลหะทองแดงมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนและความชื้น จึงต้องทำการทดลองภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในขั้นตอนการทดลองใช้เกลือคอปเปอร์ซัลเฟตเป็นโลหะพรีเคอเซอร์ ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา Cu^{2+} พรีเคอเซอร์จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะอะตอม Cu(0) ที่อุณหภูมิสูง 160 องศาเซลเซียส เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์รีดักชันของ Cu^{2+} มีค่าค่อนข้างต่ำ (E^0 = 0.34 โวลต์) และเอทิลีนไกลคอล เป็นตัวรีดิวซ์ที่มีความแรงไม่มาก (E^0 = -0.33 V) เทียบกับโซเดียมบอโรไฮไดร์ (E^0 = -1.24 V) ซึ่งสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิห้อง ในระหว่างเกิดปฏิกิริยาจะสังเกตเห็นการเปลี่ยนสีจากสารละลายสีฟ้าใส เปลี่ยนเป็นเหลืองเข้ม สีแดงใส และอยู่ในรูปคอลลอย์เป็นสีแดงอิฐในเวลาต่อมา หลังจากการแยกตะกอนและการล้าง จะได้ตะกอนสีแดงอิฐของอนุภาคนาโนโลหะทองแดง เก็บตะกอนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

3.3 การเตรียมอนุภาคนาโนโลหะ/นาโนแคลเซียมออกไซด์ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมอนุภาคนาโนโลหะ/นาโนแคลเซียมออกไซด์ทำโดยใช้วิธีการผสมอนุภาคนาโนที่เตรียมได้ทั้งสองในรูปคอลลอยด์ในตัวกลางเมทานอล หลังจากนั้นนำสารแขวนลอยของคอลลอยด์ที่ได้ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบดีเซลขั้นตอนเดียวจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชันบางส่วน

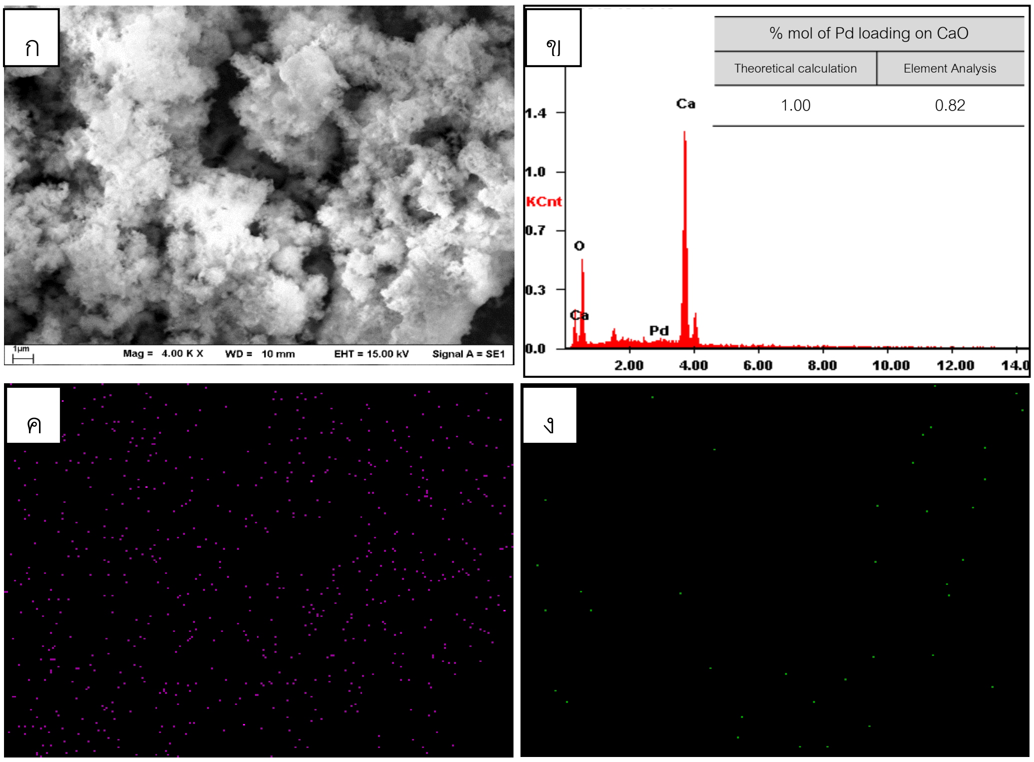
ตัวอย่างภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านของสารแขวนลอยที่ได้จากการผสมอนุภาคนาโนแพลเลเดียมและนาโนแคลเซียมออกไซด์ ที่อัตราส่วนร้อยละโดยโมลของโลหะแพลเลเดียมเท่ากับ 1 แสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านอนุภาคนาโนโลหะแพลเลเดียม/นาโนแคลเซียมออกไซด์

จากภาพจะเห็นว่า มีอนุภาคขนาดเล็กของนาโนโลหะแพลเลเดียม กระจายอยู่อิสระ และเกาะอยู่กับอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ของนาโนแคลเซียมออกไซด์ อย่างไรก็ตามจากภาพถ่ายยังไม่สามารถยืนยันได้ชัดเจนว่ามีแรงกระทำระหว่างอนุภาคทั้งสอง ซึ่งจึงทดลองนำมากรองและล้างด้วยเมทานอล พบว่าไม่มีสารละลายสีน้ำตาลของแพลเลเดียมอิสระ ซึ่งสามารถละลายได้ในเมทานอลปนออกมากับเมทานอล จึงเป็นไปได้ว่ามีแรงกระทำระหว่างสองอนุภาคเกิดขึ้นการเกิดแรงกระทำที่พื้นผิวระหว่างนาโนแคลเซียมออกไซด์และนาโนโลหะ

อาจส่งผลให้สมบัติทางเคมีเปลี่ยนแปลง อย่างไรก็ตามระหว่างการผสมจะเห็นการเปลี่ยนแปลงสี ของอนุภาคนาโนโลหะ ซึ่งเป็นนัยว่ามีแรงกระทำระหว่าง 2 อนุภาคเกิดขึ้น นอกจากนี้เพื่อเป็นการยืนยันองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ จึงทำการการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิค EDX ร่วมกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดของ ก) อนุภาคนาโนแพลเลเดียม/แคลเซียมออกไซด์ ข) EDX สเปกตรัม ค) และ ง) แผนที่ธาตุแพลเลเดียมและแคลเซียม

การเปรียบเทียบปริมาณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎีและที่ได้จากการวิเคราะห์พบว่าปริมาณธาตุแพลเลเดียมที่ได้น้อยกว่าค่าทางทฤษฎี จาการคำนวณ ประมาณ 20% แสดงให้เห็นว่ามีอนุภาคนาโนโลหะแพลเลเดียมส่วนหนึ่งที่ไม่เกิดแรงกระทำกับแคลเซียมออกไซด์และถูกล้างออกด้วยเมทานอล การศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียม พบว่ามีการกระจายตัวที่ไม่เป็นเนื้อเดียว

3.4 การวิเคราะห์ความเป็นเบสตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์

ความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นหนึ่งในสมบัติที่สำคัญที่เป็นตัวกำหนดประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งสามารถประเมินโดยใช้วิธี แฮมเมตอินดิเคเตอร์ โดยพิจารณาจากความสามารถในการรับโปรตอนจากไฮโดรเจนของอินดิเคเตอร์ ใช้อินดิเคเตอร์ในการทดสอบ 3 ชนิด คือ ฟีนอล์ทาลีน (H_- = 9.3) 2,4-ไดไนโตรอะนิลีน (H_- =15.0) และ 4-ไนโตรแอนาลีน ความแรงของเบสพิจารณาจากการเปลี่ยนสี ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงสีแสดงว่านาโนแคลเซียมออกไซด์ความแรงที่มากกว่าอินดิเตอร์ที่ใช้ แต่ถ้าไม่มีการเปลี่ยนสีแสดงว่ามีความแรงน้อยกว่า การทดสอบความเป็นเบสโดย ใช้ Hammett indicator ทำโดยเติมเมทานอลถูกลงในแคลเซียมออกไซด์ เพื่อทำปฏิกิริยาและเกิดโลหะอัลคอก

ไซด์โดยความเป็นกรดเบสจะพิจารณาจากความสามารถของหมู่อัลคอกซีในการรับโปรตอนจากไฮโดรเจนของอินดิเคเตอร์ ผลการทดสอบแสดงได้ดังตารางที่ 3.3

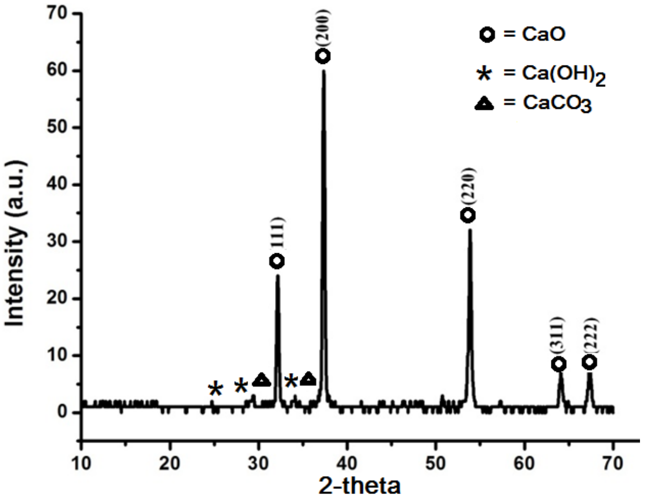
ตารางที่ 3.3 การเปลี่ยนสีของแฮมเมตอินดิเคเตอร์ในตัวอย่างนาโนแคลเซียมออกไซด์

อินดิเคเตอร์	สี	ความแรงของเบส	ผลลัพธ์
ฟีนอล์ทาลีน	ใสไม่มีสี-สีชมพู	H_>9.3	สีชมพู
2,4-ไนโตรอะนิลีน	เหลือง-แดง	H_<15.0	ส้มแดง
4-ไนโตรแอนาลีน	เหลือง-แดง	H_<18.4	เหลือง

การทดสอบความแรงของเบส (*H_*) บนพื้นผิว โดยใช้ Hammett indicator ในช่วง 9.8 < *H_* < 18.4 พบว่าให้สีชมพูเมื่อทดสอบกับฟีนอล์ฟทาลีน (pK_a = 9.3) แสดงว่านาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้มีความเป็นเบสมากกว่า 9.8 เมื่อทดสอบด้วย 2, 4 ไดไนโตรอนิลีน (pK_a = 15) พบว่าเปลี่ยนเป็นสีส้มเข้ม ในขณะที่การทดสอบด้วย 4-ไนโตรแอนาลีน (pK_a =18.4) ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้มีความเป็นเบสช่วง 15.0 < *H_* < 18.4 การวิเคราะห์ปริมาณพื้นผิวที่เป็นเบสของแคลเซียมออกไซด์ในเมทานอล โดยวิธีการไทเทรต พบว่านาโนแคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าและมีพื้นผิวสูงกว่ามีจำนวนโมลของบริเวณเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสต่อกรัมสูงกว่าเช่นกัน

3.5 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction)

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกและองค์ประกอบของแคลเซียมออกไซด์ได้โดยเครื่องมือวิเคราะห์ X-Ray diffractrometer สเปกตรัมที่ได้แสดงได้รูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นาโนแคลเซียมออกไซด์เตรียมโดยวิธีโซล-เจล

จากรูปที่ 3.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบที่ค่ามุมของการเลี้ยงเบน (2θ) ที่ 32.1, 37.3, 53.9, 64.1 และ 67.3 ซึ่งสอดคล้องกับสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของแคลเซียมออกไซด์ บนระนาบผลึก (111), (200), (220), (113) และ (222) ตามลำดับ ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์กลางหน้า (face center cubic) มีค่าคงที่แลตติซ (lattice constant) เท่ากับ 4.81(Å) นอกจากนี้พบพีคเล็กๆ ที่พบที่มุมของการเลี้ยวเบนเท่ากับ

17.9, 28.8, 34.1, 36.9 และ 50.7 แสดงเฟสของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งแสดงการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของแคลเซียมออกไซด์ และพบพีคที่ตำแหน่งมุมของการเลี้ยวเบนที่ 29.2 และ 38.9 ซึ่งเกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมคาร์บอเนต จากการสัมผัสคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ อัตราส่วนเฟสต่างๆ คือ แคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมคาร์บอเนต เท่ากับ 91.42, 4.629 และ 3.948 ตามลำดับ

การเผาที่อุณหภูมิสูงจะช่วยกำจัดแคลเซียมไฮดรอกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนต โดยทำให้เกิดการสะลายตัวด้วยความร้อนของโมเลกุลน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะได้แคลเซียมออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ แสดงดังสมการที่ 4.6 และ 4.7 อย่างไรก็ตามแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้เป็นสารที่มีสภาพไว เพราะเป็นสารประกอบออกไซด์ที่ไม่เสถียรทางความชื้นและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะมีผลทำให้แคลเซียมออกไซด์เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ เป็นสารประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนตที่เป็นรูปแบบเสถียรที่สุด อุณหภูมิของการเผามีความสำคัญเช่นกัน เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิต่ำๆ อาจจะทำให้เฟสอื่นๆที่ปนเปื้อนไม่สารกำจัดออกไปได้ ขณะที่การเผาที่อุณหภูมิสูงเกินไปอาจจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง หรือเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนได้ (A. Roy, 2010) พบว่าการเผาแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง จะได้แคลเซียมออกไซด์โดยสมบูรณ์

3.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยใช้เทคนิค BET

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะทำได้หลายวิธี วิธีที่ใช้ในการทดลองนี้ คือ บรูนัวร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Brunauer, Emmett and Teller (BET) เป็นการวัดปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุแล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 สัณฐานของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการโซล-เจล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว [m^2 g^{-1}]	ปริมาตรรูพรุน [cm^3 g^{-1}]	ขนาดของโพรง [nm]
นาโนแคลเซียมออกไซด์	70.30	0.06	2.50

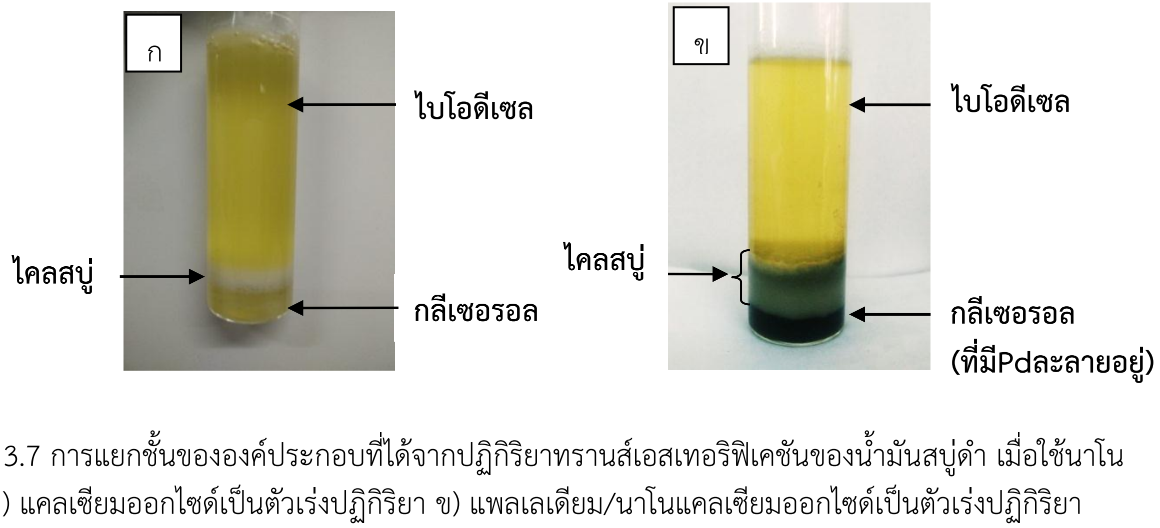
จากตารางที่ 3.4 แสดงให้เห็นว่า นาโนแคลเซียมที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวสูง ใกล้เคียงกับนาโนแคลเซียมออกไซด์พื้นที่ผิวสูง HSA nano CaO, surface area = 89.52 m^2/g) และนาโนแคลเซียมออกไซด์ทั่วไป (nano CaO, surface area = 22.25 m^2/g). นอกจากนี้นาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้ ปริมาตรรูพรุนสูง นอกจากนี้ยังมีโพรงขนาดมีโซ การเตรียมนาโนแคลเซียมออกไซด์จากการทดลองนี้มีการเติม พอลิเมอร์พอลิไวนิลไพโรลิโดน หรือ พีวีพี ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่านอกจากจะทำหน้าที่ช่วยเสียรแล้ว ยังมีส่วนช่วยให้อนุภาคมีความพรุนสูงขึ้น เนื่องจาก PVP ที่ดูดซับบนพื้นผิวของนาโนแคลเซียมออกไซด์ จะสลายตัวในขั้นตอนการเผาและเกิดเป็นช่องว่างรูพรุนภายใน

3.7 การผลิตไบโอดีเซลและการปรับปรุงคุณภาพ

ผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน ทำการทดลองโดยใช้ Teflon lined autoclave ในสภาวะปรกติ ในขณะที่ผลิตไบโอดีเซลในขั้นตอนเดียวจากการรวมกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชันบางส่วน ทำภายใต้สภาวะที่มีการเติมแก๊สไฮโดรเจนที่ความดันต่างๆ ภาพถ่ายรีแอกเตอร์ที่ใช้ในการผลิต และ การแยกชั้นของไบโอดีเซลที่ผลิตได้แสดงดังรูปที่ 3.6

รูปที่ 3.6 รีแอกเตอร์ที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

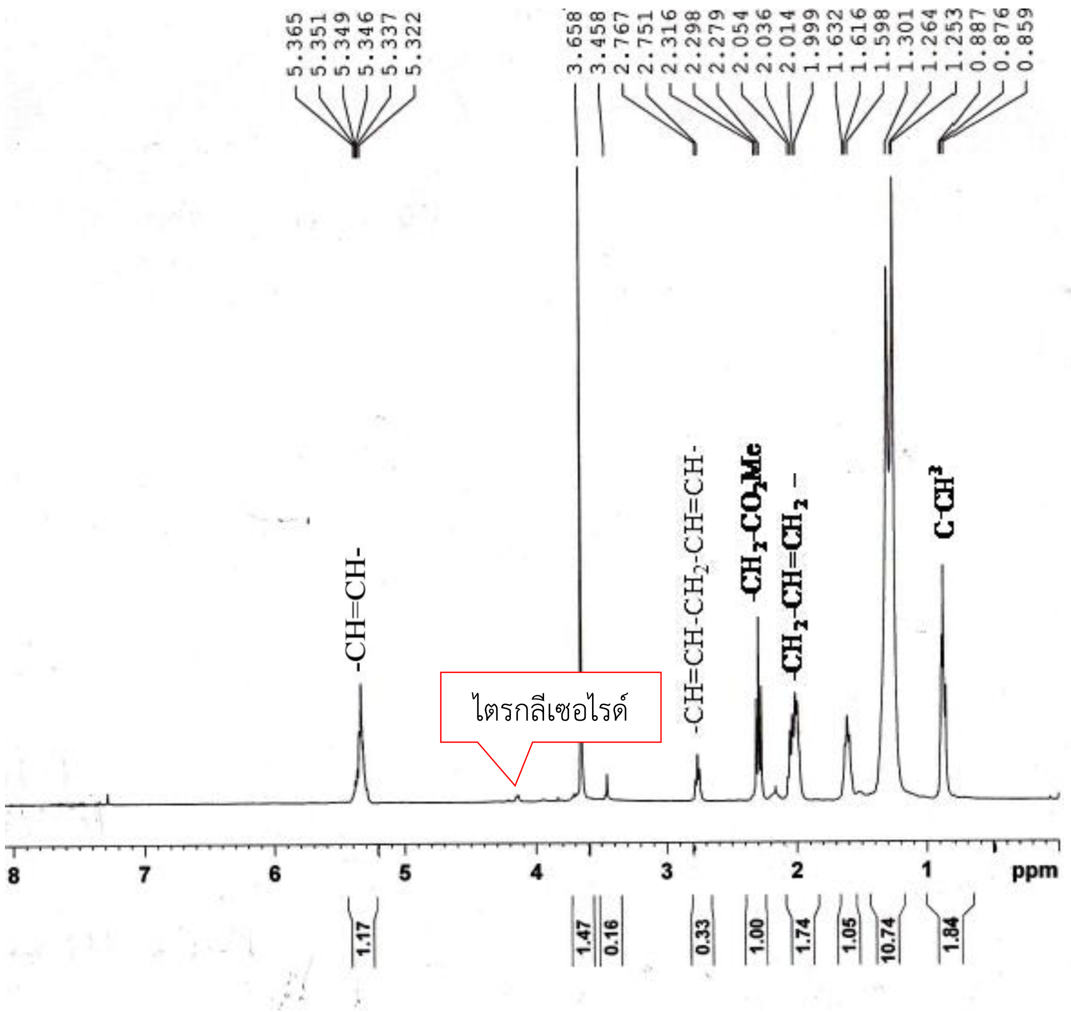
ในการทดลองนี้หลังจากทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันครบตามเวลาที่ต้องการแล้ว ของผสมที่ได้จะนำมาทิ้งให้แยกชั้น ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จะตกตะกอนอยู่ชั้นล่างสุด กลีเซอรอลอิสระจะตกตะกอนตามมา ในชั้นถัดไปเป็นอิมัลชันของสบู่ ชั้นบนสุดคือเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ส่วนกรณีที่ใช้แพลเลเดียม/นาโนแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเห็นชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ก้นหลอด และชั้นของกลีเซอรอลแยกส่วนกับไบโอดีเซลอย่างชัดเจน



รูปที่ 3.7 การแยกชั้นขององค์ประกอบที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำ เมื่อใช้นาโน ก) แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ข) แพลเลเดียม/นาโนแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.8 การวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน โดย ^{1}H NMR สเปกโทรสโกปี

ศึกษาประสิทธิภาพการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันโดย ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ โดยการวิเคราะห์เปอร์เซ็นการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันเป็นเมทิลเอสเทอร์ ตัวอย่างสเปกตรัมจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรตรอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตสโคปี (^{1}H-NMR) แสดงดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 ^{1}H NMR สเปกตรัมของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ (ไตรกลีเซอไรด์ที่เหลือแสดงที่ 4.1-4.3 ppm)

จากรูปที่ 3.8 สเปกตรัม ^{1}H NMR ของไบโอดีเซลที่ผลิตจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3.5 ตารางแสดงค่า chemical shift (ppm) ของไบโอดีเซล

ค่า chemical shift (ppm)	**ชนิดของสารประกอบ**
5.31-5.40 (multiplet)	Unsaturated hydrocarbon (-CH=CH-)
4.1-4.4 (multiplet)	Gylceridic of triglyceride
3.65 (singlet)	methoxy protons of methyl ester
2.8 (triplet)	allylic proton (C=C–CH3)
2.29 (multiplet)	α-methylene protons to ester ($-CH_2-CO_2Me$)
1.99-2.05 (multiplet)	α-methylene protons to double bond ($-CH_2-C=C-$)
0.85-0.88 (multiplet)	terminal methyl protons ($C-CH_3$)

ในการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ หาจากอัตราส่วนอินทริเกชันของสัญญาณของหมู่เมทอกซีในเมทิลเอสเทอร์ที่ค่า chemical shift 3.65 ppm และสัญญาณโปรตอนหมู่เมทีลีน ที่ 2.24 ppm โดยคำนวณตามสมการที่ 3.2 (Gelbard *et al.*, 1995)

$$\%FAME=100\times\frac{2IME}{3ICH2} \tag{3.2}$$

% FAME คือ ค่าร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

I_{ME} คือ ค่าที่ได้จากการอินทริเกตสัญญาณของโปรตอนหมู่เมทอกซี (3.65 ppm)

I_{CH2} คือ ค่าที่ได้จากการอินทริเกตสัญญาณของโปรตอนหมู่เมทีลีน α-CH_2 (2.24 ppm)

ตัวเลข 2 และ 3 คือจำนวนโปรตอนของหมู่เมทิลีนและหมู่เมทอกซีตามลำดับ

3.9 การศึกษาสภาวะต่างๆที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

การผลิตไบโอดีเซล จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน ตามอัตราส่วนปริมาณสัมพันธ์ ต้องใช้จำนวนโมลของน้ำมันต่อเมทานอล เท่ากับ 1:3 แต่ด้วยปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ จึงต้องเติมเมทานอลที่อัตราส่วนจำนวนโมลที่สูงกว่า เพื่อช่วยให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้น การทดลองนี้ควบคุมอัตราส่วนน้ำมันต่อเมทานอลเท่ากับ 1:8 และอุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส และศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ที่ร้อยละโดยน้ำหนัก 1-3 ที่เวลาต่างๆในช่วง 30 ถึง 90 นาที ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทธิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระ (% FAME)

Catalysts	Wt. %	Reaction time (min)	% FAME*
NanoCaO	1	30	85
		60	90
		90	95
	2	30	95
		60	98
		90	99
	3	30	98
		60	99
		90	99

จากข้อมูลในตารางที่ 3.6 จะเห็นได้ว่า นาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันในการผลิตไบโอดีเซล การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ทำให้ได้ร้อยละเมทธิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระผ่านเกณฑ์มาตรฐานกรมธุรกิจพลังงาน (ร้อยละ 96.5) ภายในเวลา 60 นาที และสามารถให้ร้อยละผลิตภัณฑ์สูงถึง 99 การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 3 ช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เกือบสมบูรณ์ภายมนเวลา 30 นาที การใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มจะช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น เนื่องจากเป็นการเพิ่มปริมาณบริเวณที่ว่องไวในเร่งปฏิกิริยา

นอกจากปริมาณบริเวณเร่งปฏิกิริยามีผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นแล้ว ความเป็นเบสของบริเวณเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกหนึ่งประเด็นที่สำคัญที่ควรพิจารณา เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงขนาดมีผลต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของอนุภาคนาโน จากโครงสร้างของแคลเซียมออกไซด์ซึ่งประกอบด้วยแคลเซียมไอออนที่มีสมบัติเป็นกรดลิวอิส ประพฤติตัวเป็นตัวรับอิเล็กตรอน และออกซิเจนไอออนซึ่งทำหน้าที่รับโปรตอนมีสมบัติเป็นเบสบรอนสเตท มีรายงานว่าสมบัติความเป็นกรดลิวอิส และสมบัติความเป็นเบสบรอนสเตทของโลหะออกไซด์ ขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค (Li *et al.*, 2006) โดยการลดขนาดอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ ส่งผลให้แคลเซียมไอออนในโครงผลึกมีความแรงของกรดลิวอิสสูงขึ้น จึงสามารถรับอิเล็กตรอนจากออกซิเจนในเมทานอล เกิดเป็นแคลเซียมเมทอกไซด์ได้ง่ายขึ้น และเป็นไปได้ว่าเมทานอลจะว่องไวในการทำปฏิกิริยากับนาโนแคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิห้อง (Kouzu *et al.*, 2010) ด้วยขนาดที่เล็กกว่าของนาโนแคลเซียมออกไซด์ ทำให้มีจำนวนอะตอมที่มีเลขโคออร์ดิเนชันต่ำ เช่น อะตอมที่ขอบและมุมมากกว่า อะตอมที่บริเวณที่ไม่อิ่มตัวนี้ ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับเมทานอล ดังนั้นในการทดลองได้ผสมแคลเซียมออกไซด์กับเมทานอลที่แห้งเพื่อให้เกิดเป็นแคลเซียมเมทอกไซด์ก่อน แล้วจึงผสมลงในน้ำมัน ถ้าในน้ำมันมีความชื้น จะสามารถลดปัญหาการเกิดแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีความเป็นเบสมากว่าและการเกิดสบู่เนื่องจากปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน การเกิดปริมาณเมทอกไซด์สปีชีส์ที่มากกว่าเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนมีปริมาณพื้นผิวสูงกว่า ทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสูงกว่า

นอกจากนี้ ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าสามารถลดข้อจำกัดเนื่องจากแรงต้านทานการแพร่ (diffusion resistance) ทำให้ทั้งสามเฟสองค์ประกอบ (น้ำมัน/ตัวเร่งปฏิกิริยา/เมทานอล) สามารถเกิดแรงกระทำได้ดี

และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น จากการสังเกตระหว่างการเกิดปฏิกิริยา เมื่อเฟสองค์ประกอบต่างๆ ดังกล่าวสามารถรวมกันได้ดีและเริ่มเกิดปฏิกิริยา ของผสมที่ได้จะมีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองที่เป็นเนื้อเดียว ในขณะที่การใช้แคลเซียมออกไซด์ขนาดอนุภาคใหญ่กว่า ของผสมจะมีลักษณะคล้ายสารแขวนลอย ในระหว่างปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน เมื่อมีปริมาณกลีเซอรอลเกิดขึ้นเพียงพอ กลีเซอรอลที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับแคลเซียมออกไซด์ได้แคลเซียมไกลเซอรอกไซด์ (calcium glyceroxide) มีสูตรโมเลกุลเป็น $Ca[O(OH)_2CH_3H_5]_2$ แคลเซียมไกลเซอรอกไซด์ ซึ่งมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพเช่นเดียวกับแคลเซียมเมทอกไซด์ (Reyero et. al, 2014)

3.10 การผลิตไบโอดีเซลในขั้นตอนเดียวจากการรวมกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชันบางส่วน

จากการศึกษาปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้นาโนแคลเซียมออกไซด์ เลือกสภาวะที่เหมาะสม คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 8:1 ความดันที่ใช้ในการศึกษาที่ 20 บาร์ ศึกษาผลของเวลาและอุณหภูมิต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระ (%FAME) จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและการเปลี่ยนแปลงชนิดของกรดไขมันองค์ประกอบจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน และค่าไอโอดีน

ตารางที่ 3.7 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระ และร้อยละกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากน้ำมันสบู่ดำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนโลหะ/แคลเซียมออกไซด์

Catalysts	T (°C)	P (bar)	Time (h)	% FAME	Free fatty acid composition (%)				I.V.	%DU
					C16:0	C18:0	C18:1	C18:2		
CaO	60	-	1	98.0	14	7	45	34	104	113
0.5%Pd/CaO	60	-	1	96.5	14	7	45	34	104	113
	60	20	1	96.8	15	8	45	32	103	109
	60	20	2	97.2	15	8	47	30	103	107
	60	20	3	97.0	15	8	48	29	96	106
1%Pd/CaO	60	-	3	96.1	14	7	46	33	103	112
	60	20	3	96.3	14	9	53	24	87	101
	100	20	3	96.5	15	9	53	23	86	99
	150	20	3	97.0	15	9	54	22	84	98
1%Cu/CaO	100	-	3	98.0	15	7	45	33	102	111
	100	20	3	98.5	15	8	44	33	103	110
	150	20	2	98.5	15	8	44	33	103	110
	150	20	3	98.0	15	8	45	32	103	109

จากผลการทดลองตามตารางที่ 3.7 ไบโอดีเซลทั้งหมดที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันโดยใช้นาโนแคลเซียมออกไซด์ และนาโนโลหะ/แคลซียมออกไซด์ มีค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระสูงกว่า 96.5 ซึ่งผ่านมาตรฐานตามประกาศของกรมธุรกิจพลังงาน เช่น เดียวกับค่าไอโอดีนซึ่งกำหนดไว้เท่ากับ 120 กรัมไอโอดีน/100 กรัมน้ำมัน อย่างไรก็ตามไบโอดีเซลที่ได้ยังมีค่าร้อยละความไม่อิ่มตัวสูง ซึ่งส่งผลต่อความเสถียรของไบโอดีเซล เนื่องจากความเสถียรของไบโอดีเซลขึ้นอยู่กับจำนวนพันธะคู่ที่มีอยู่ในโครงสร้าง โดยเฉาะอย่างยิ่ง เอสเทอร์ของกรดไลโนเลอิก (C18:2) และเอสเทอร์ของกรดไลโนเลนิก (18:3) ซึ่งว่องไวต่อปฏิกีรียาออกซิเดชัน การปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลทำโดยลดค่าร้อยละความไม่อิ่มตัวกระบวนการขั้นตอนเดียวซึ่งรวมปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันและไฮโดรจิเนชันบางส่วนเข้าด้วยกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/CaO และ Cu/CaO ซึ่งทำงานได้ 2 หน้าที่

กรณีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม/แคลเซียมออกไซด์ การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม/แคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก และใช้ความดันแก๊สไฮโดรเจน 20 บาร์ พบว่าร้อยละความไม่อิ่มตัวของ C 18:2 ลดลงจาก 34 เป็น 28 ภายในเวลา 3 ชั่วโมง ในขณะที่ การเพิ่มร้อยละโดยน้ำหนักของ Pd เป็น 1 พบว่ามีการลดลงของ C18:2. ถึงร้อยละ 10 และเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจาก 100 องศาเซลเซียส เป็น 150 องศาเซลเซียส ร้อยละของ C18:2 ลดลงอย่างต่อเนื่องมากกว่า 20% นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าการมีโลหะ Pd ที่พื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ ลงผลให้ได้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระลงลงเล็กน้อย โดยอาจทำให้บริเวณเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสของแคลเซียมอกไซด์ลงลงหรือทำให้ความเป็นเบสที่พื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ลดลง อย่างไรก็ตามการให้แก๊สไฮโดรเจนในระบบพบว่าไม่ส่งผลกระสบต่อร้อยละผลิตภัณฑ์อย่างมีนัยสำคัญ ผลการทดลองทั้งหมดนี้ชี้ให้เห็นความเป็นไปได้ที่จะผลิตไบโอดีเซลที่มีความคงตัวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงขึ้น โดยการผลิตและปรับปรุงคุณภาพในขั้นตอนเดียว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม/นาโนแคลเซียมออกไซด์

กรณีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทองแดง/แคลเซียมออกไซด์ ผลการทดลองพบว่า นาโนทองแดงไม่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระอย่างมีนัยสำคัญ แต่ที่สภาวะที่ใช้ทดสอบ นาโนโลหะทองแดง/แคลซียมออกไซด์ ไม่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน แม้ว่ามีรายงานชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองดงมีประสิทธิภาพและตวามจำเพาะต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของไบดีเซลที่มีความไม่อิ่มตัวสูง สามารถลดร้อยละความไม่อิ่มตีวของเมทิลเอสเทอร์ได้ อย่างไรก็ตามการศึกษาที่ผ่านมาเป็นการศึกษาแยกใน 2 ระบบ คือ ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันก่อน ตามด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน Hee-Yong Shin และคณะ (Hee-Yong Shin et. al, 2013) ให้เห็นว่าปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน และไฮโดรจิเนชันบางส่วนสามารถเกิดได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดง ทำปฏิกิริยาโดยใช้เมทานอลที่สภาวะเหนือวิกฤติ Yang และคณะ (Yang et. al., 2010) รายงานว่า CuO/SrO มีประสิทธิภาพที่ดีต่อปฏิกิราทรานเอสเทอริฟิเคชัน และไฮโดรจิเนชันบางส่วน ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ความดัน 3 MPa เวลา 3 ชั่วโมง โดย CuO ด้วยไฮโดรเจนก่อนเกิดปฏิกิริยาไฮดดรจิเนชันของ Cu/SrO

บทที่ 4
สรุปผลการทดลอง

ผลการทดลองชี้ให้เห็นความเป็นไปได้ที่จะผลิตไบโอดีเซลที่มีความคงตัวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงขึ้น โดยการผลิตและปรับปรุงคุณภาพในขั้นตอนเดียว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม/นาโนแคลเซียมออกไซด์ สามารถทำงาน 2 หน้าที่ในเวลาเดียวกัน โดยนาโนแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดเบสที่มีประสิทธิภาพสูงต่อปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน สามารถเปลี่ยนไตรกลีเซอรไรด์เป็นเมทิลเอสเทอร์ได้ถึงร้อยละ 98 เมื่อใช้นาโนแคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ในเวลาเพียง 1 ชั่วโมง นอกจากนี้นาโนแพลเลเดียมที่เกิดแรงกระทำกับแคลเซียมออกไซด์ไประสิทธิภาพนการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน แม้ว่าจะทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ลดลงเล็กน้อย สิ่งที่น่าสนใจคือ การเติมแพลเลเดียมร้อยละ 1% ที่อุณหภูมิ 100-150 องศาเซลเซียส สามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรดไขมันที่มีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง ทำให้ร้อยละความไม่อิ่มตัวในเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันรวมทั้งค่าไอโอดีนลดลง ในระดับที่ไม่ส่งผลกระทบต่อสมบัติอื่นๆ ตามมาตรฐานคุณภาพของไบโอดีเซล

ข้อเสนอแนะ

1. นาโนแคลเซียมออกไซด์ว่องไวต่อความชื้นและคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และเมทานอลที่ใช้ควรปราศจากความชื้น
2. ขนาดอนุภาคนาโนแพลเลเดียมมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน
3. แพลเลเดียมเป็นโลหะมีราคาแพง การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ เช่น Cu/Cao และ Fe/CaO ให้มีประสิทธิภาพ เช่นเดียวกับ Pd/CaO จะเป็นการลดต้นทุนการผลิต ถึงแม้ว่าต้องใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น หรือใช้ปริมาณโลหะมากขึ้นก็ตาม

รายงานสรุปการเงิน

เลขที่โครงการระบบบริหารงานวิจัย 2558A10802018 สัญญาเลขที่ 75/2558
โครงการวิจัยแระเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558
มหาวิทยาลัยบูรพา

ชื่อโครงการ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนเพื่อการผลิตไบโอดีเซลคุณภาพสูงในขั้นตอนเดียวจากการรวมกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และไฮโดรจิเนชันบางส่วน

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน ดร. การะเกด เทศศรี
รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2557 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2559
ระยะเวลาดำเนินการ 1 ปี

รายรับ

จำนวนเงินที่ได้รับ 860,000 บาท

งวดที่ 1 (50%)	430,000.00	บาท	เมื่อวันที่ 20 มกราคม 2558
งวดที่ 2 (40%)	344,000.00	บาท	เมื่อวันที่ 29 พฤษภาคม 2558
งวดที่ (10%)	86,000.00	บาท	เมื่อวันที่ มีนาคม 2560
รวม	860,000.00	บาท	

รายจ่าย

รายการ	งบประมาณที่ตั้งไว้	งบประมาณที่ใช้จริง	จำนวนเงิน คงเหลือ/เกิน
1. ค่าตอบแทนนักวิจัย เดือนละ 5,000 บาท เป็นเวลา 1 ปี	60,000 บาท	60,000 บาท	0 บาท
2. ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย 1 คน เดือนละ 5,000 บาท เป็นเวลา 10 เดือน	50,000 บาท	50,000 บาท	0 บาท
3. ค่าใช้สอย	78,000 บาท	70, 000 บาท	ขาด 8,000 บาท
4. ค่าวัสดุ	532,000 บาท	527,940 บาท	ขาด 4,060 บาท
5. ค่าธารณูปโภค	90,000 บาท	90,000 บาท	0 บาท
6. งบลงทุนครุภัณฑ์	50,000 บาท	62,060 บาท	เกิน 12,060 บาท

(การะเกด เทศศรี)
หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

บรรณานุกรม

1. Gelbard G., Bre`s O., Vargas R. M., Vielfaure F, Schuchardt U.F. (1995) ^{1}H Nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *J. Am. Oil Chem. Soc*. 72:1239–1241.

2. Isahak W., Ismail M., Jahim, J. M., Salimon J. Yarmo, M. A., 2010. Transesterification of Palm oil using Nani-calsium oxide as a solid base catalyst. World Appl. Sci. J., 9, 17-22.

3. Knothe, G., 2005. Dependence of biodiesel fuel properties acid alkyl esters on the structure of fatty. Fuel Processing Technology, 86, 1059–1070.

4. Karl R. Kahsar, Daniel K. Schwartz, and J. Will Medlin. (2013) Selective Hydrogenation of Polyunsaturated Fatty acid using Alkanethiol Self-Assembled Monolayer-Coated Pd/Al_2O_3 catalysts. ACS Catal., 3, 2041–2044

5. Kouzu, M., Tsunomori, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., (2010). Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. *Advanced power Technology*, 21(4), 488-494.

6. Kumar, R., Bansal, V., Patel, M. B., Sarpal, A.S. (2012). 1H Nuclear magnetic resonance (NMR) determination of the iodine value in biodiesel produced from algal and vegetable oils. Energy Fuel, 26, 7005-7008.

7. Li, S., Dixon, A D.(2006) Molecular and electronic structures, Bronsted basicities, and Lewis acidities of group VIB transition metal oxide clusters. *J. phys. Chem. A*, 6231–6244

8. Mirghiasi, Z., Bakhtiari, F., Darezereshki, E.' Esmaeilzadeh, E. (2014) Prep aration and characterization of CaO nanoparticles from $Ca(OH)_2$ by direct thermal decomposition method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20 (1), 113–117.

9. Moser, B. R., Haas, M.. J., Winkler, J. K., Jackson, M. A., Erhan, S. Z., List, G. R., 2007. Evaluation of partially hydrogenated methyl esters of soybean oil as biodiesel. European Journal of Lipid Science and Technology. 109, 17–24.

10. Nohair, B., Especel, C., Lafaye, G., Marcot, P., Hoang, L.C., Barbier, C., 2005, Palladium supported catalysts for the selective hydrogenation of sunflower oil. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 229, 117–126.

11. Nikolaou, N., Papadopoulos, C. E., Lazaridou, A., Koutsoumba, A., Bouriazos, A., Papadogianakis, G. 2009. Partial hydrogenation of methyl esters of sunflower oil catalyzed by highly active rhodium sulfonated triphenylphosphite complexes. Catalysis Communications 10, 451–455

12. Roy, A., Bhattacharya, J. (2011) Microwave assisted synthesis and characterization of CaO nanoparticles. *International Journal of Nanoscience*. 10(3), 413-418.

13. Rahul, R., Satyarthi, J. K., Srinivas, D. (2011) Lanthanum and zinc incorporated hydrotalcites as solid base catalysts for biodiesel and biolubricants production. *Indian Journal of Chemistry*. 50A, 1017-1025

14. Reyero, I., Arzamendi, G. Gandia, L. M. (2014) Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. Chem. Eng. Res. Des., 92, 1519-1530.

15. Ravasio, N., Zaccheria, F., Gargano, M., Recchia, S., Fusi A., Pol,i N., Psaro, R., 2002. Envi-ronmental friendly lubricants through selective hydrogenation of rapeseed oilover supported copper catalysts, Applied Catalysis A: General. 233, 1–6.

16. Reddy C., Reddy V., Oshel R., Verkade J. G. (2006) Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides *Energy & Fuels*. *20,* 1310-1314

17. Sharma, Y. C.., Singh, B., Korstad, J., (2011) Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. Fuel, 90(4), 1309-1324.

18. Salamatinia, B., (2013) Alkaline Earth Metal Oxide catalysts for Biodiesel Production from palm oil Elucidation of Process Behaviors and Modeling Using Response Surface Mehodology, Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 32, No. 1, 2013

19. Shina, H-Y, Ryua, J.-H., Baea S-Y, Kimba Y-C, (2013) Biodiesel production from highly unsaturated feedstock viasimultaneous transesterification and partial hydrogenation insupercritical J. of Supercritical Fluids 82, 251– 255.

20. Shin, H-Y., Ryu, J-H, Bae, S-Y. Kim, Y-S., (2013). Biodiesel production from highly unsaturated feedstock via simutaeous transesterification and partial hydrogenation in supercritical methanol. J. of supercritical Fluids. 82, 251-255.

21. Yuri Borodko, Y., Habas, S. E., Koebel, M., Yang, P., Frei, H, Somorjai G. A. (2006) Probing the Interaction of Poly(vinylpyrrolidone) with Platinum Nanocrystals by UV-Raman and FTIR. *J. Phys. Chem. B 110,* 23052.

22. Yuri Borodko, Y., Habas, S. E., Koebel, M., Yang, P., Frei, H, Somorjai G. A. (2006) Probing the Interaction of Poly(vinylpyrrolidone) with Platinum Nanocrystals by UV-Raman and FTIR. *J. Phys. Chem. B 110,* 23052-23059.

23. Yang, R., Su, M., Li, M. Zhang, J., HaO, X. Zhang, H., (2010) One-pot process combining transesterification and selective hydrogenation for biodiesel production from starting material of high degree of unsaturation. Biosource Technology, 101, 5903-5909.

24. Yang, R, Su, M., Li, M. Zhang, J., Hao, X., Zhang, H. (2010). One-pot process combining transesterification and selective hydrogenation for biodiesel production from starting material of high degree of unsaturation. Bioresource Technology 101, 5903–5909.

ประวัตินักวิจัย

Name: Miss Karaked Tedsree

Date of Birth: 18th October 1972

Nationality: Thai

Address: Department of Chemistry
Faculty of Science
Burapha University, Thailand

Telephone: 0066805659915

E-mail Address: karaked@go.buu.ac.th

EDUCATION:

1992-1995: B.Sc.(Chemistry), Faculty of Science, Burapha University, THAILAND

1997-2000: M.Sc.(Chemistry), Faculty of Science, Chulalongkorn University, THAILAND

2006-2010: D. Phil. (Chemistry), Department of Chemistry, University of Oxford, UK.

WORK EXPERIENCES:

1995 to present: Lecturer in Chemistry, Department of Chemistry, Burapha University

2003-2004: Assistant Dean for the Student Affairs, Faculty of Science, Burapha University

2004-2005: Associate Dean for the Student Affairs, Faculty of Science, Burapha University

RESEARCH INTERST:

Nanocatalysis for Energy and Environment applications

PUBLICATIONS:

1. **K. Tedsree,** A. T**.** S. Kong, and S. C. Tsang, "Formate as a Surface Probe for Ruthenium Nanoparticles in Solution 13C NMR Spectroscopy"**,** *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 121, 1471 –1474 (VIP paper).

2. E. Tsang and **K. Tedsree,** "Bottom–up Approach for Tailoring Nanoparticle Catalysts with Environmental Awareness",Nanotechnology and environment magazine. January-February 2010, 34-39.

3. S. Jones, **K. Tedsree**, M. Sawangphruk, J. S. Foord, J. Fisher, D. Thompsett, S. C. Tsang,"Promoting Direct Methanol Electro-oxidation Pathway on Ru Terrace from Pt by Reversed Spillover using Core-Shell Pt-Ru Nanocatalysts", *ChemCatChem.* 2010**,** 2, 1089-1095.

4. **K. Tedsree** and S. C. E.Tsang, "Hydrogen Production and Formic Acid Fuel Cell Catalysts", UK Patent application, filed 29 July 2010.

5. F. Liao, Y. Huang, J. Ge, W. Zheng, **K. Tedsree**, P. Collier, X. Hong and S. C. Tsang, "Morphology Dependent Interactions of ZnO with Cu Nanoparticles at Materials Interface in Selective Hydrogenation of CO_2 to CH_3OH" *Angew. Chem. Int. Ed***.** 2011, 50, 2162-2165 (VIP paper)

6. **K. Tedsree**, T. Li, S. Jones, A. Chan, K. K. M. Yu, P. Bagot, G. Smith, S. C. E. Tsang, Hydroge Production from Formic Acid Decomposition at Room Temperature using a Ag-Pd Core-Shell Nanocatalyst", *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(5) 302-307

7. **K. Tedsree**, C. W. A. Chan, S. Jones, S.-L. Zhao, X-Q Gong, S. C. E. Tsang, 13C NMR Guides Rational Design of Nanocatalysts via Chemisorption Evaluation in Liquid Phase", *Science*, 2011, 332 (6026), 224-228.

8. Luksirikul, **K. Tedsree**, M. G. Moloney, M. L. H. Green, S. C. E Tsang "Electron Promotion by Surface Functional Groups of Single Wall Carbon Nanotubes to Overlying Metal Particles in a Fuel-Cell Catalyst" Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 124(28), 7104–7107

9. S. Jones, J Qu, **K. Tedsree**, X-Q Gong, S. C. E. Tsang. "Prominent Electronic and Geometric Modifications of Palladium Nanoparticles by Polymer Stabilizers for Hydrogen Production under Ambient Conditions" Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51(5), 11275–11278

10. **K. Tedsree**, "Nanocatalyst: Next Genaration of Catalytic Technology", Burapha Science Journal, Volume 18(No. 2 July –December 2013. 274-280**.**

11. M. Kaewpimpa, **K. Tedsree**. "Tunable Catalytic Activity of Ag-core and Pd-shell Bimetallic Nanoplates (Ag@Pd) for Formic Acid Decomposition", Burapha Science Journal, Volume 19 special of Volume The 6th Science Research Conference 2014.

12. S. Naksaengchan, A. Chansri, A. Innang, **K. Tedsree**. "High Performance of Nanocalcium Oxide Catalyst for Biodiesel Production", Burapha Science Journal, Volume 20 (No. 1 January –June 2015**, 58-71**

13. W. Zheng, J. Qu, X. Hong, **K. Tedsree**, E Tsang**.** Probing the Size and Shape Effects of Cubic- and Spherical-Shaped Palladium Nanoparticles in the Electrooxidation of Formic Acid. ChemcatChem: catalysis, 2015, 7(23), 3826–3831

14. R. Thaoklua, J. Janjaroen, **K. Tedsree,** High Activity and Selectivity of Calcium Oxide Nanocatalyst for Transesterification of High Free Fatty Acid Crude Palm Oil. Chiang Mai Journal of Science, accepted.

15. K. U-thaipan, **K. Tedsree**. Manipulation of Surface Morphology of Flower-like Ag/ZnO Nanorods to Enhance Photocatalytic Performance. Under review.

16. W. Pakasit, K. Tedsree. Superior Activity of Pd Nanoparticles Deposited on Zero Valent Iron Nanoparticles toward Dechlorination of 1,2 Dichloroethane, revising for resubmission.

PROCEEDINGS

1. **K. Tedsree**, W. Tiyawat, K. Ketaram, C. Phetlert. Synthesis and Mutagenicity of Silver Nanoparticles with Difference sizes and Shapes. In *Proceding of Pure Chemistry International Conference* 2013, PACCON 2013, 23-25 January 2013, 757-760

2. C. Saengruengrit, **K. Tedsree** , Size and shape controlled synthesis of ceria nanopartiles, In *Proceeding of The 5th Science Research Conference* , 4-5 March 2013, University of Phayao, Phayao, CH13-CH19.

3. W. Pakasit, **K. Tedsree**, Modified Preparation Method of Stable Dispersion of Zero-Valent Iron Nanaoparticles, In *Proceedings of the Burapha University international Conference, 2*014. 552-558.

4. K. U-Thaipan, **K. Tedsree**, Shape and Photoluminescence Properties of ZnO Nanostructures, In *Proceedings of the Burapha University international Conference*, 2014. 491-498.

5. W. Pakasit, K. Hongpo, A. Thanatsiri, C Saengruengrit, P. Boonmak, K. U-thaipan[1], W. Kaewmaneewong, A. Navakhum, **K. Tedsree**. Cu-doped ZnO Nanocatalyst for Photocatalytic Reduction of CO_2 to Methanol. The convention Center, Chulabhorn Research Institute, Bangkok, Thailand.

6. K. Hongpho, K. Tedsree. (2015). One-pot synthesis of CuO/ZnO nanostructure with discrete CuO nanoparticles on tunable size and thickness of ZnO hexagonal plate. In *Proceeding of Pure and Applied Chemistry International Conference 2015, Innovative Chemistry for Sustainability of the AEC and Beyond* (pp. 229-232). Khon kaen: Khon Kaen University.

7. นพพร แสงเรืองฤทธิ์ และการะเกด เทศศรี. (๒๕๕๘). ไบโอดีเซล: การออกแบบการทดลองสำหรับการเรียนรู้วิทยาศาสตร์ ระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย. ใน *การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์วิจัยครั้งที่* ๗ (หน้า ๑-๖). พิษณุโลก: มหาวิทยาลัยนเรศวร

8. นพพร แสงเรืองฤทธิ์ และการะเกด เทศศรี. (๒๕๕๙) การผลิตไบโอดีเซลโดยตัวเร่งปฏิกิริยานาโน : การออกแบบการทดลองสำหรับการเรียนรู้วิทยาศาสตร์ยุคศตวรรษที่ 21 ระดับมัธยมศึกษาตอนปลายใน *การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์วิจัยครั้งที่ ๘* (หน้า ๒๗-๓๒): มหาวิทยาลัยพะเยา

9. R Thaoklua, W Pakasit, **K. Tedsree**, Synthesis of Zero-valent Iron Nanoparticles Encapsulated in Mesoporous Silica Nanoparticles, *Proceedings of the 5th Burapha University international Conference*, 2016, 313-319.

10. A. Thanatsiri, K. Tedsree, Comparative study on the catalytic activity between Pt-Decorated Ru and Ru-decorated Pt core-shell nanocatalyst toward methanol electro-oxidation, MaterialsToday Proceedings, accepted.

11. N. Temnuch, N. Sriplai, S. Pinitsoontorn, K. Tedsree, Ag Modified Fe_3O_4@TiO_2 Magnetic Core-Shell Nanocomposites for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, MaterialsToday Proceedings, accepted.