



รายงานการวิจัย

ซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ: ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งชนิดใหม่
สำหรับการผลิตไบโอดีเซล

Sulfonated Activated Carbon derived from Coffee Residue:
A Novel Solid Acid Catalyst for Biodiesel Production

ผู้วิจัย

อาจารย์ ดร. กนกวรรณ จ้าวสุวรรณ

โครงการวิจัยทุนสนับสนุนงานวิจัยของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงาน
กองทุนสนับสนุนการวิจัย และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

งบประมาณรายได้สะสม ปี พ.ศ. 2554

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

รายงานการวิจัย

ซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ: ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งชนิดใหม่
สำหรับการผลิตไบโอดีเซล

Sulfonated Activated Carbon derived from Coffee Residue:
A Novel Solid Acid Catalyst for Biodiesel Production

ผู้วิจัย

อาจารย์ ดร. กนกวรรณ จ้าวสุวรรณ

โครงการวิจัยทุนสนับสนุนงานวิจัยของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงาน
กองทุนสนับสนุนการวิจัย และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

งบประมาณรายได้สะสม ปี พ.ศ. 2554

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์ (AC-CR-SO₃H) โดยใช้ถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟเนื่องจากสมบัติที่ดีของถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟคือการใช้พื้นที่ผิวสูง ขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงเมโซพอร์ (Mesopore) ประมาณ 2 – 50 นาโนเมตร มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง และมีสมบัติไม่ชอบน้ำ สามารถเสริมประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาและลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย และการเติมหมู่ซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์โดยใช้ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับกรด H₂SO₄ จะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง ในงานวิจัยนี้มีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันต่างๆ ดังนี้ คือ 140, 160, 180 และ 200 °C จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140 °C, AC-CR-SO₃H-160 °C, AC-CR-SO₃H-180 °C และ AC-CR-SO₃H-200 °C ตามลำดับ โดยมีการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ เช่น การตรวจสอบความเป็นผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จะมีความเป็นผลึก (Crystal) ผสมกับความเป็นอสัณฐาน (Amorphous) แต่ไม่พบผลึกของหมู่ซัลโฟเนต แต่เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR จะพบหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนตที่ตำแหน่งประมาณ 1,000-1,100 cm⁻¹ นอกจากนี้ยังพบหมู่ฟังก์ชันของกรดคาร์บอกซิลิกและฟีนอลิกที่ตำแหน่งประมาณ 3,400 cm⁻¹ ส่วนพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะอยู่ในช่วง 955 – 1,218 m²/g และมีรูพรุนขนาดประมาณ 3 – 4 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดรูพรุนที่ต้องการ และเมื่อนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริกที่อุณหภูมิ 60 °C โดยใช้อัตราส่วนเชิงโมลของกรดคาพริกต่อเมทานอลเท่ากับ 1 ต่อ 3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักของกรดคาพริก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140 °C มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดจะให้ค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริก (HCp Conversion) เท่ากับ 60.5% และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-200 °C จะมีความว่องไวน้อยที่สุดมีค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริกเท่ากับ 44.8% เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140 °C มีพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนสูงที่สุด และมีความเป็นกรดสูงอีกด้วย ซึ่งปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา

ABSTRACT

This research was a synthesis of sulfonated activated carbon derived from coffee residue. Owing to the appropriate properties of carbon-based from coffee residue were high surface area with meso pore as 2 – 50 nm, high thermal stability and hydrophobic properties. These properties can enhance the catalytic activity and reduce the catalyst deactivation. Sulfonation activated carbon derived from coffee residue with H_2SO_4 resulted to provide high acid site density. The sulfonated activated carbon derived from coffee residue was synthesis with various reaction temperature following 140, 160, 180 and 200°C with namely of AC-CR-SO₃H-140°C, AC-CR-SO₃H-160°C, AC-CR-SO₃H-180°C and AC-CR-SO₃H-200°C respectively. The synthesized catalysts were characterized by X-ray diffraction. It was found that the synthesized catalysts had the mixture of crystallite and amorphous without the sulfonated crystallite. It was also found that the sulfonated group and carboxylic group or phenolic group were present at 1,000-1,100 cm^{-1} and 3,400 cm^{-1} , respectively which analyzed by FT-IR. The specific surface area of synthesized catalysts were in the range of 955 – 1,218 m^2/g with pore size of 3 – 4 nm as designed. The catalytic activity of synthesized catalyst were test via esterification of caprylic acid at the temperature of 60°C with methanol to oil molar ratio of 1 to 3 and catalyst loading of 5% by weight of caprylic acid. The AC-CR-SO₃H-140°C gave the highest caprylic acid conversion as 60.5%. On the other hand, the AC-CR-SO₃H-200°C provided the lowest of caprylic acid conversion of 44.8%. It was due to the AC-CR-SO₃H-140°C catalyst was the highest surface area and pore volume with high acid site density as an important factor to catalyzed reaction.

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ ผู้ให้ทุนสนับสนุนปีประจำปีงบประมาณ 2554

ขอขอบคุณศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม ที่เป็นนักวิจัยผู้ให้คำปรึกษาในงานวิจัยนี้ และขอขอบคุณศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

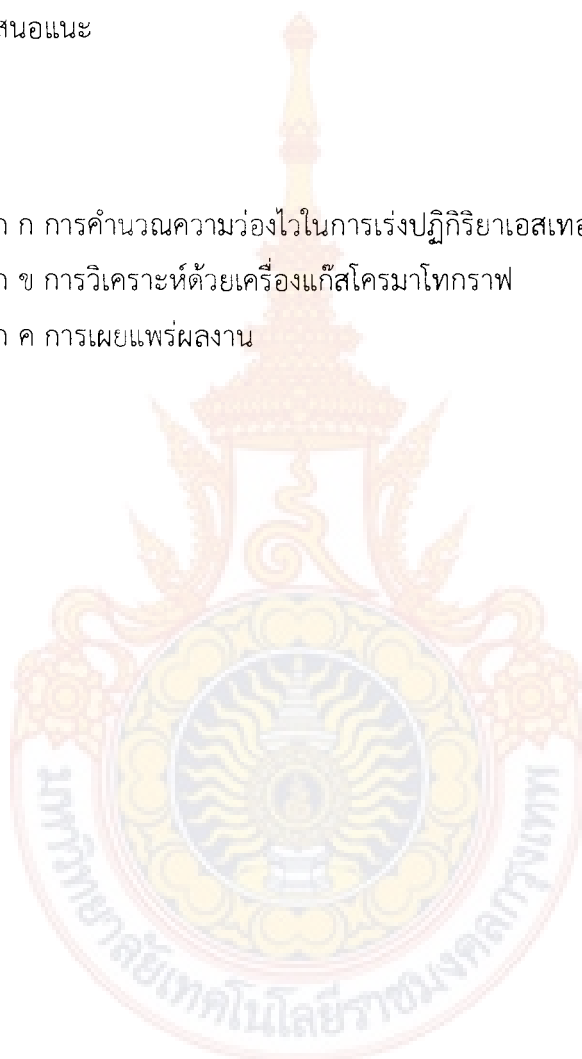


สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ค
ABSTRACT	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
รายการตาราง	ช
รายการรูป	ฌ
รายการสัญลักษณ์	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรม	6
2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา	6
2.2 สารว่องไว	8
2.3 ตัวรองรับ หรือตัวพา	10
2.4 ไบโอดีเซล	10
2.5 กรดไขมันและน้ำมัน	19
2.6 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	21
2.7 งานวิจัยที่ผ่านมา	22
บทที่ 3 วิธีการวิจัย	27
3.1 วัสดุและอุปกรณ์	27
3.2 วิธีการทดลอง	28
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล	33
4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	33
4.2 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี	34
4.3 เทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน	36
4.4 เทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	39

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	53
5.1 สรุปผลการวิจัย	53
5.2 ข้อเสนอแนะ	53
บรรณานุกรม	54
ภาคผนวก	59
ภาคผนวก ก การคำนวณความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	60
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	66
ภาคผนวก ค การเผยแพร่ผลงาน	69
ประวัตินักวิจัย	70



รายการรูป

รูปที่	หน้า
2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด	22
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO ₃ H-140°C (b), AC-CR-SO ₃ H-160°C (c), AC-CR-SO ₃ H-180°C (d) และ AC-CR-SO ₃ H-140°C (e)	34
4.2 สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO ₃ H-140°C (b), AC-CR-SO ₃ H-160°C (c), AC-CR-SO ₃ H-180°C (d) และ AC-CR-SO ₃ H-140°C (e)	35
4.3 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO ₃ H-140°C (b), AC-CR-SO ₃ H-160°C (c), AC-CR-SO ₃ H-180°C (d) และ AC-CR-SO ₃ H-140°C (e)	38
4.4 ภาพจากการตรวจสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (AC-CR) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ	40
4.5 ภาพจากการตรวจสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 140°C (AC-CR-SO ₃ H-140°C) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ	41
4.6 ภาพจากการตรวจสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 160°C (AC-CR-SO ₃ H-160°C) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ	42
4.7 ภาพจากการตรวจสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 180°C (AC-CR-SO ₃ H-180°C) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ	43

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.8 ภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 200°C (AC-CR-SO ₃ H-200°C) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่าตามลำดับ	44
4.9 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (AC-CR) กำลังขยาย 5	46
4.10 จากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 140°C (AC-CR-SO ₃ H-140°C) ที่กำลังขยาย 10 μm	46
4.11 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 160°C (AC-CR-SO ₃ H-160°C) ที่กำลังขยาย 10 μm	47
4.12 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 180°C (AC-CR-SO ₃ H-180°C) ที่กำลังขยาย 10 μm	47
4.13 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 200°C (AC-CR-SO ₃ H-200°C) ที่กำลังขยาย 10 μm	48

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.14 การเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60°C ของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO ₃ H ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ กับตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 และตัวเร่งปฏิกิริยากรด H ₂ SO ₄	51
ก.1 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ TCp และกรดไขมันอิสระ HCp	60
ก.2 กราฟมาตรฐานของ TCp	61
ก.3 กราฟมาตรฐานของ HCp	62
ก.4 กราฟมาตรฐานของ MeCp	62



รายการสัญลักษณ์

สัญลักษณ์

ความหมาย

AC-CR	ถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (Activated carbon-coffee residue)
AC-CR-SO ₃ H-140°C	ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 140°C (Sulfonated activated carbon-coffee residue at 140°C)
AC-CR-SO ₃ H-160°C	ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 160°C (Sulfonated activated carbon-coffee residue at 160°C)
AC-CR-SO ₃ H-180°C	ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 180°C (Sulfonated activated carbon-coffee residue at 180°C)
AC-CR-SO ₃ H-200°C	ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 200°C (Sulfonated activated carbon-coffee residue at 200°C)
MeCp	เมทิลคาพริเลท (Methyl caprylate)
HCp	กรดคาพริลิก (Caprylic acid)

บทที่ 1

บทนำ

บทนี้กล่าวถึงความเป็นมา และความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ของงานวิจัยขอบเขตของการทำงานวิจัยและประโยชน์ที่จะได้รับจากงานวิจัยนี้

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นเชื้อเพลิงที่ได้จากพลังงานหมุนเวียน (Renewable energy) สามารถหาได้ในท้องถิ่น เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ หรือของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมอาหาร นำมาผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อเปลี่ยนสมบัติบางอย่างให้สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ การใช้ไบโอดีเซลจะช่วยลดการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศ และเสริมสร้างความมั่นคงด้านพลังงาน สำหรับประโยชน์ของการใช้น้ำมันไบโอดีเซลในด้านสิ่งแวดล้อม จากผลการทดลองของสถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) การผสมไบโอดีเซลในสัดส่วนต่างๆ ช่วยลดมลพิษทางอากาศได้ 10-20% และลดควันดำได้ 20% สำหรับไบโอดีเซล 100% ช่วยลดมลพิษทางอากาศได้ 20-40% และลดควันดำได้ถึง 60% National Biodiesel Board ประเทศสหรัฐอเมริการะบุว่าไบโอดีเซลช่วยลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยสู่บรรยากาศซึ่งเป็นสาเหตุของภาวะเรือนกระจกถึง 78.5% เทียบกับการใช้น้ำมันไบโอดีเซล คิดเป็นมูลค่ากว่า 8,000 ล้านบาท ในปี 2555 [1]

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยทั่วไปจะใช้น้ำมันที่ผ่านการกลั่นมีคุณภาพที่ดีนำมาทำปฏิกิริยากับเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาเบส (Alkaline) เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) หรือไบโอดีเซล เรียกกระบวนการนี้ว่าทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) แต่อย่างไรก็ตามสำหรับกระบวนการผลิตชนิดนี้จะมีต้นทุนที่สูงเนื่องจากน้ำมันที่ผ่านการกลั่นมีคุณภาพที่ดีซึ่งเป็นวัตถุดิบหลักมีราคาสูง ทำให้ไม่สามารถแข่งขันกับราคาน้ำมันดีเซลในเชิงพาณิชย์ได้ [2]

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์กรด (Homogeneous acid catalyst) สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาได้ทั้งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้พร้อมกัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์กรด เช่น กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) และโบรอนไตรฟลูออไรด์ (BF_3) ถูกนำมาใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาเบส ซึ่งจะช่วยให้ลดขั้นตอนการบำบัดน้ำมันสำหรับวัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงได้ แต่อย่างไรก็ตาม การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์กรดมีข้อจำกัดในเรื่องของการกัดกร่อนของอุปกรณ์ที่ใช้ แยกออกจากผลิตภัณฑ์ยากเนื่องจากเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้น และต้องมีกระบวนการกำจัดของเสียผ่านกระบวนการทำให้เป็นกลาง (Neutralization) [3]

ดังนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด (Heterogeneous acid catalysts) มาใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสามารถช่วยแก้ปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้น ลดความซับซ้อนในขั้นตอนการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา โดยลดปริมาณน้ำและพลังงานที่ใช้ในการล้างผลิตภัณฑ์ ส่งผลให้กระบวนการผลิตมีต้นทุนลดลง ลดของเสียจากกระบวนการผลิตเนื่องจากไม่สบู่ออกขึ้นในกระบวนการผลิต เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำให้ไม่จำเป็นต้องป้อนตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปพร้อมกับวัตถุดิบอย่างต่อเนื่อง อีกทั้งยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ ให้ผลด้านความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจอย่างชัดเจน ในแง่ของการให้อัตราการคืนทุนสูง ใช้เงินลงทุนต่ำ และใช้เทคโนโลยีที่ไม่ซับซ้อน [4, 5]

ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ ซีโอไลต์ (Zeolites) [6], แลนทาเนียมบนซีโอไลต์เบตา (La/zeolite beta) [7] ซิลิคาซัพพอร์ตเซอร์โคเนียมซัลเฟต (Silica-supported zirconium sulfate) [8] แนฟิออนบนซิลิกา (Nafion® SAC-13) [9, 10] ทังสเตนบนเซอร์โคเนีย (Tungstated zirconia, WZ) [10, 11] สำหรับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาควรอย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์กรดที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลควรมีสมบัติดังนี้ มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่พอเพื่อป้องกันการเกิดความต้านทานในการแพร่ของโมเลกุลขนาดใหญ่ (น้ำมัน) [8] ควรมีความแข็งแรงสูงพอเพื่อให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสามารถเกิดได้ในระยะเวลาสั้น [12] ควรมีความเสถียรภาพต่ออุณหภูมิเพื่อป้องกันการหลุดออกของตำแหน่งที่ว่างไว้ [13] พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) เพื่อดูดซับน้ำมันซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาและป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการดูดซับของโมเลกุลที่มีขั้วโดยเฉพาะน้ำ [14, 15]

ดังนั้นผู้วิจัยนำเสนอโครงการวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิคาฟอสเฟตบนถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากกาแฟเพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากหมู่ซิลิคาฟอสเฟต (ตำแหน่งว่างไว้ของตัวเร่งปฏิกิริยา) มีความเป็นกรดสูงใกล้เคียงกับกรดซัลฟิวริก ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันได้ดีเทียบเท่ากับกรดซัลฟิวริก แต่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากกาแฟที่มีพื้นที่ผิวสูง ขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงเมโซพอร์ (Mesopore) ประมาณ 2 นาโนเมตร มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง และมีสมบัติไม่ชอบน้ำ จะช่วยเสริมประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาและลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย งานวิจัยนี้ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ และนำมาเพิ่มตำแหน่งว่างไว้จากปฏิกิริยาซิลิคาฟอสเฟตของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ตรวจสอบคุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ และนำไปเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ ทั้งนี้ความรู้ที่ได้สามารถนำไปสู่องค์ความรู้ใหม่ด้านการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบขั้นตอนเดียว ทำ

ให้ได้ต้นทุนการผลิตที่ลดลง สามารถทดแทนน้ำมันดีเซลได้ และเป็นการเพิ่มมูลค่าของของเสียจากกระบวนการผลิตกากกาแฟได้อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย (โครงการ 2 ปี ต่อเนื่อง)

- 1.2.1 เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ รวมทั้งวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (ปีที่ 1)
- 1.2.2 เพื่อศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมัน (ปีที่ 1)
- 1.2.3 เพื่อศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ (ปีที่ 2)
- 1.2.4 เพื่อศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (ปีที่ 2)

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยต่อเนื่องจากปีงบประมาณ 2554 (ระยะเวลาดำเนินการ 2 ปี) ซึ่งมีขอบเขตของโครงการดังนี้

ปีที่ 1 (งบประมาณปี 2554) สังเคราะห์ตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ โดยใช้ ZnCl_2 เป็นตัวกระตุ้น และตัวรองรับมาทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันเพื่อเพิ่มหมู่ซัลโฟนิกที่อุณหภูมิ $120\text{--}200^\circ\text{C}$ โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$ แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี พร้อมทั้งศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริล มีขั้นตอนดังนี้

- 1.3.1 สังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวรองรับ โดยใช้ ZnCl_2 เป็นสารกระตุ้น นำไปคาร์บอนไนเซชันในบรรยากาศของแก๊ส CO_2 และควบคุมอุณหภูมิที่ 600°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เก็บตัวรองรับที่สังเคราะห์ได้ในโถดูดความชื้น (Desicator) [30]
- 1.3.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากกาแฟ ($\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$) โดยใช้ปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (Sulfonation reaction) โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่อุณหภูมิ $120\text{--}180^\circ\text{C}$ ภายใต้รีฟลักซ์ และกวนตลอดเวลา เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วนำไปกรอง และล้างด้วยน้ำร้อนอุณหภูมิประมาณ 80°C เพื่อกำจัดไอออนของซัลเฟตที่เหลืออยู่ แล้วอบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 1.3.3 ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งที่สังเคราะห์ได้โดยใช้

- 1.3.3.1 เทคนิค X-ray diffraction (XRD) เพื่อตรวจสอบความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.3.3.2 หาดองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค Energy Dispersive X-ray (EDX)
- 1.3.3.3 ตรวจสอบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM)
- 1.3.3.4 คำนวณพื้นที่ผิว ขนาดของรูพรุน และการกระจายของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิค BET Gas Sorption
- 1.3.3.5 ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันซิลโฟนิคโดยใช้เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)
- 1.3.3.6 เทคนิค Ion-Exchange titration เพื่อหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.3.4 ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริลิกและเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ที่อุณหภูมิ 60°C เพื่อให้สารตั้งต้นทั้งหมดอยู่ในวัฏภาคของเหลว ที่ความดันบรรยากาศ (เนื่องจากไม่มีเครื่องปฏิกรณ์ชนิดความดันสูงและอุณหภูมิสูง) เพื่อศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา เช่น ค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริลิก (% Caprylic acid conversion) และผลได้ของเมทิลคาพริเลต (% Methyl caprylate yield) ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลา
- 1.3.5 วิเคราะห์ผลการทดลอง
- 1.3.6 จัดทำรายงาน และส่งตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ปีที่ 2 (งบประมาณปี 2555) ศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรคาพิลีนและปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริลิก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งประกอบด้วยตัวแปรในการเร่งปฏิกิริยา ดังนี้ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของสารตั้งต้น และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และศึกษาผลของปริมาณกรดคาพริลิก ในไตรคาพิลีนที่มีต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและเอสเทอร์ฟิเคชันพร้อมกัน นอกจากนี้ยังศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถใช้ประโยชน์จากตัวเร่งปฏิกิริยาซิลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล
- 1.4.2 ได้รู้เทคโนโลยีการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ

- 1.4.3 เพิ่มมูลค่าให้กับกากกาแฟซึ่งเป็นของเสียจากกระบวนการผลิตกากกาแฟ
- 1.4.4 ได้รู้เทคนิคการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $AC-CR-SO_3H$ โดยใช้ปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (Sulfonation reaction) และประสบการณ์การใช้เครื่องมือวิเคราะห์ทางแสงขั้นสูง
- 1.4.5 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $AC-CR-SO_3H$ โดยใช้ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของกรดซัลฟิวริก ได้
- 1.4.6 ได้รู้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดคาพริลิกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้
- 1.4.7 ได้ผลงานวิจัยในระดับชาติ หรือนานาชาติ (วารสารทางวิชาการและ/หรือการประชุมวิชาการ)



บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรม

บทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและบทความที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์และปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ (ซึ่งอยู่ในส่วนของโครงการวิจัยปีที่ 1) เพื่อเป็นแนวทางในการทำงานวิจัย โดยมีหัวข้อดังนี้

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่ใส่เข้าไปในปฏิกิริยาที่ช่วยเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่ในที่สุดจะเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด [16]

2.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มี 2 ประเภทคือ

2.1.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogenous catalysts) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ส่วนใหญ่เป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน แต่มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสียสภาพในสถานะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

การที่ปฏิกิริยาเอกพันธ์ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาสูง และไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะปฏิกิริยาที่คายความร้อน เนื่องจากสามารถกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าในระบบการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง แต่มีข้อเสียคือการแยกสารผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกันทำได้ยาก วิธีการที่ใช้ส่วนใหญ่ คือ การกลั่น หรือการสกัดด้วยตัวทำละลาย และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยากกว่าและอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์สั้นกว่า

2.1.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างจากสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นที่เหลือและผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ มีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความ

ต้นและอุณหภูมิสูง ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ สามารถแยกสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิหรือความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนาน และอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า

2.1.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบกัมมันต์ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา (Active component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้เกิดกระจายตัวของสารว่องไว ทำให้ง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยา แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น คือ โปรโมเตอร์ (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ลงไปปริมาณน้อย เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับซึ่งอาจเพิ่มความว่องไวหรือกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Stability)

2.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับกรรมวิธีที่ใช้เตรียม การเตรียมแต่ละครั้งควรคำนึงถึงสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ พื้นที่ผิว และความทนทาน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมักจะประกอบด้วยสารกัมมันต์หลักที่สามารถเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับ และในบางกรณีอาจมีการเติมตัวโปรโมเตอร์ เนื่องจากการทำงานในตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะต้องอาศัยพื้นที่ผิว ดังนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นมีพื้นที่ผิวมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ ขั้นตอนในการเตรียมการก่อนเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จำเป็นที่จะต้องสำรวจรวบรวมข้อมูลต่างๆ จากวารสารเชิงวิชาการ เตรียมสารเคมี และอุปกรณ์ต่างๆในการใช้ ขั้นตอนต่อไปจะเลือกชนิดของตัวรองรับ และผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำเร็จรูปเรียบร้อยแล้ว อาจจำเป็นที่จะต้องล้างซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้น้ำเพื่อกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออก ในกรณีที่ส่วนประกอบหลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักสามารถละลายน้ำได้ ดังนั้นต้องตรวจสอบปริมาณของส่วนประกอบหลักเหล่านี้ที่ละลายหายไปเพื่อปรับปริมาณในการใช้วัตถุดิบในตอนแรก หรือจำเป็นต้องใช้สารอื่นที่ไม่ใช่น้ำล้างแทน ต่อจากนั้นจะทำการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆ ที่อุณหภูมิ 80-300°C ข้อควรระวังในการอบแห้ง คือ การเกิดความร้อนไม่สม่ำเสมอในการกระจายตัวของส่วนประกอบหลักที่เคลือบบนตัวรองรับ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่ส่วนประกอบหลัก และตัวรองรับมีค่าสัมพรรคภาพ (Electron affinity) ที่ต่ำก็จะทำให้ส่วนประกอบหลักเกิดการกระจายตัวได้สม่ำเสมอขึ้นบนตัวรองรับได้ ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาเช่นนี้ สามารถทำได้โดยการอบแห้งที่อุณหภูมิต่ำ และใช้เวลาในการอบให้นานยิ่งขึ้น

ขั้นสุดท้ายของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยการเผาตัวเร่งปฏิกิริยากึ่งสำเร็จรูปภายใต้ภาวะออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์ หรืออาจจะมีไอน้ำพร้อมทั้งกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการ

ออกไป นอกจากจุดประสงค์เพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ในขั้นตอนสุดท้ายอาจจะทำขึ้นเพื่อเพิ่มค่าการเลือกปฏิกิริยาให้สูงขึ้นโดยการปรับความแรงของตำแหน่งก่อกัมมันต์ด้วยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนเกิดการเชื่อมสภาพ (Sintering) ถ้าการเผาถูกดำเนินภายใต้ภาวะที่มีอากาศ เกลือของโลหะหรือเกลือของไฮดรอกไซด์ของโลหะจะเปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์ และถ้าโลหะออกไซด์นั้นถูกรีดิวซ์อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงก็จะทำให้เกิดโลหะขึ้น ข้อควรระวังคือภาวะได้บรรยากาศที่ใช้ในขณะให้ความร้อนนั้นแม้จะทำให้อุณหภูมิสูงก็จะทำให้เกิดโลหะขึ้น ข้อควรระวังคือภาวะได้บรรยากาศที่ใช้ในขณะให้ความร้อนนั้นแม้จะทำให้อุณหภูมิเดียวกันก็จะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เช่นกัน

2.2 สารว่องไว (Active species)

สารว่องไวสามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะกับกรด ดังรายละเอียดต่อไปนี้ [17]

2.2.1 โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่างคือ นิกเกิล (Ni) แพลเลเดียม (Pd) แพลตตินัม (Pt) ทองแดง (Cu) และเงิน (Ag) การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ เป็นเพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) บนโลหะเหล่านี้ได้ และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวได้ทันทีบนแพลเลเดียม นิกเกิล โคบอลต์ (Co) และเหล็ก (Fe) แต่จะแตกตัวได้ช้าบนทองแดง ดังนั้นทองแดงจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนักสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ซึ่งลำดับแอกติวิตีของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ในโลหะบางชนิดจะลดลงดังนี้



แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจน แต่โดยทั่วไปเราจะสามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากโลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะหมู่แพลตตินัมเท่านั้น ได้แก่ รูทีเนียม (Ru) โรเดียม (Rh) แพลเลเดียม (Pd) ออสเมียม (Os) เอริเดียม (Ir) แพลตตินัม (Pt) ทอง (Au) และเงิน (Ag) ที่มีความต้านทานการเกิดเป็นออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียม และแพลตตินัมเป็นตัวที่สำคัญที่สุด แต่ทองจะมีการดูดซับออกซิเจนได้น้อยจึงไม่ใช่ว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีนัก ออกซิเจนถูกดูดซับบนโลหะได้แข็งแรงกว่าไฮโดรเจน และพันธะที่เกิดขึ้นกับผิวหน้าแข็งแรงกว่า ดังนั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนผิวหน้าของโลหะจึงเกิดขึ้นยากกว่า การเกิดออกซิเดชัน

จึงต้องใช้อุณหภูมิสูง ออกซิเจนแตกตัวได้ดิบหนองแดง และเงิน และอาจดึงไฮโดรเจนออกมาจากสารประกอบอินทรีย์เพื่อจับกับออกซิเจนบนผิวหน้า เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ได้ และออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าสามารถจับกับอะตอมคาร์บอนของอัลดีไฮด์ และเอสเทอร์ได้

2.2.2 โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน ปฏิกิริยารีดักชัน เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบดีต (Molybdate) และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน ซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกมาจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ได้แก่ Fe_2O_3 , ZnO และ $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นต้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรง และจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก

2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ประกอบด้วยธาตุสองชนิดนี้ขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบของซิลิกาอะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่างๆ นอกจากนี้ของแข็งที่เป็นกรด เตรียมได้โดยการจับไอออนของธาตุเฮโลเจนเข้าไปในโครงสร้างของอะลูมินา ชนิดของกรดอาจจะเป็นแบบลิวอิส (Lewis) หรือแบบบรอนสเตด (Bronsted) หรือทั้งสองแบบรวมกัน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามาก ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ เรซินชนิดกรดสำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน (Cation exchange resin) เช่น Dowex หรือ Amberlyst-15 ซึ่งเป็นที่รู้จักในการเร่งปฏิกิริยาการผลิต MTBE ในอดีตหรือ H_3PO_4 บนตัวพาซึ่งเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน หรือ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ และซีโอไลต์ในรูปของกรด เร่งปฏิกิริยาแครกกิง (Catalytic cracking)

2.2.4 โลหะกับกรด อาจเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะ และองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งองค์ประกอบที่เป็นโลหะและกรดต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่ต่างกัน ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ แพลตตินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรดซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของพาราฟิน (Paraffin isomerization) และแพลเลเดียมบนซีโอไลต์ (Pd/Zelite) เร่งปฏิกิริยา ไฮโดรจีโนลิซิส (Hydrogenolysis)

2.3 ตัวรองรับ หรือตัวพา

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับ หรือตัวพาคือการมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่พบบ่อยจะเป็นแบบตัวเร่งที่มีหลายวัฏภาค (Multiphase catalyst) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดี ได้แก่ ซิลิกา หรืออะลูมินา ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลต์ และไทเทเนียม เป็นต้น ซึ่งต้องการให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ [17]

2.3.1 สมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังต่อไปนี้

2.3.1.1 ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด

2.3.1.2 มีความแข็งแรงเชิงกลเช่นทนต่อการขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)

2.3.1.3 มีเสถียรภาพหรือทนต่อภาวะต่าง ๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยา และในช่วงของการเปลี่ยนแปลงเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

2.3.1.4 มีพื้นที่ผิวสูง และมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุน และการกระจายของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่สูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง

2.3.1.5 มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

เทอมอันหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ ตำแหน่ง (Site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งหมายถึงตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา คำที่มีความหมายเหมือนกันคือ ศูนย์กลางกัมมันต์ (Active center) ซึ่งใช้แทนกลุ่มของตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4 ไบโอดีเซล (Biodiesel)

ไบโอดีเซล หมายถึง เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่ประกอบด้วยมอนออัลคิลเอสเทอร์ (Mono-alkyl esters) ของกรดไขมันโซ่ยาว โดยการนำเอาน้ำมันจากพืชหรือสัตว์ ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทไตรกลีเซอไรด์ มาผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โซ่ตรง (Straight chain alcohol) เช่น เมทานอลหรือเอทานอล จะได้ผลผลิตหรือผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันโซ่ยาว (Long chain fatty acid alkyl ester) และได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือกลีเซอรอล (Glycerol) ซึ่งเราจะเรียกชนิดของไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์นี้ตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำ

ปฏิกิริยา เช่น เมทิลเอสเทอร์ หรือเอทิลเอสเทอร์ ไบโอดีเซลชนิดเอสเทอร์นี้มีสมบัติที่เหมือนกับน้ำมันดีเซลมากที่สุดไบโอดีเซลสามารถย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradable) ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่เป็นสารก่อมะเร็ง (Non-carcinogenic) ไม่เป็นสารเปลี่ยนแปลงพันธุกรรม (Non-mutagenic) และไม่เป็นสารก่อภูมิแพ้ (Non-allergenic)

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนที่สามารถใช้กับเครื่องยนต์ทุกชนิด โดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ และสามารถใช้ในลักษณะไบโอดีเซลบริสุทธิ์หรือผสมกับน้ำมันดีเซลในสัดส่วนต่างๆ นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังสามารถใช้เป็นสารเติมแต่งที่ช่วยเพิ่มการหล่อลื่นและปรับปรุงไอเสีย ไบโอดีเซลให้พลังงานเกือบเท่ากับน้ำมันดีเซล เนื่องจากประสิทธิภาพในการเผาไหม้และการหล่อลื่น (Lubricity) สูง และมีข้อดีที่ช่วยลดควันดำที่ท่อไอเสีย ในการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ เพราะในไบโอดีเซลมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ

2.4.1 ประเภทของไบโอดีเซล [18]

การผลิตไบโอดีเซลแบ่งเป็น 3 ประเภทใหญ่ คือ

2.4.1.1 ไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันพืช (Straight vegetable oil) หรือไขมันสัตว์โดยตรง เช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม หรือน้ำมันจากไขสัตว์ เช่น น้ำมันหมู เป็นต้น บ่อนลงไปในเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่ต้องผสมหรือเติมสารเคมีอื่นใด แนวทางการนำน้ำมันพืชมาใช้โดยตรง เป็นวิธีการที่ได้น้ำมันในราคาที่ถูกลงโดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำน้ำมันพืชซึ่งยังไม่ผ่านกระบวนการกลั่นมาใช้ อย่างไรก็ตามสิ่งสำคัญของการใช้น้ำมันพืชโดยตรง คือ ต้องมีการอุ่นน้ำมันในทุกจุดที่มีน้ำมันผ่าน ได้แก่ ถังน้ำมัน ท่อทางเดินน้ำมัน ชุดกรองน้ำมัน โดยอุณหภูมิของน้ำมันที่อุ่นอย่างน้อย 70°C เพื่อลดความหนืดของน้ำมันพืชหรือหลอมเหลวไขสัตว์ เนื่องจากน้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลประมาณ 11-17 เท่า ที่อุณหภูมิต่ำ น้ำมันพืชยังมีความหนืดสูงขึ้นเป็นลำดับจนเกิดเป็นไข การที่น้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้หัวฉีดน้ำมันฉีดน้ำมันให้เป็นฝอยได้ยากเป็นอุปสรรคต่อการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิงเข้าสู่ห้องเผาไหม้ทำให้เกิดการสันดาปไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้แล้ว น้ำมันพืชยังมีสมบัติที่ระเหยตัวกลายเป็นไอได้ช้า และน้อยมาก (Slow/low volatility) จึงทำให้เกิดการจุดระเบิดได้ยาก เครื่องยนต์ติดยาก และหลงเหลือคราบเขม่าเกาะที่หัวฉีด ผนังลูกสูบ แหวน และวาล์ว จากสมบัติที่น้ำมันพืชมีความหนืดสูง และระเหยตัวได้ต่ำกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้เกิดความยุ่งยากในการใช้น้ำมันพืชในเครื่องยนต์โดยตรง

2.4.1.2 ไบโอดีเซลแบบลูกผสม (Veggiekero Mix) เป็นการผสมน้ำมันพืช หรือไขมันจากสัตว์กับน้ำมันก๊าดหรือน้ำมันดีเซล วิธีการนี้จะช่วยลดความหนืดของน้ำมันพืชลงและได้ไบโอดีเซลที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมาก ในปัจจุบันมีการนำน้ำมันพืชชนิดต่างๆ มาผสม เช่น ไบโอดีเซลที่ผสมกับน้ำมันมะพร้าว เรียกว่าโคโคดีเซล (Cocodiesel) ไบโอดีเซลชนิดนี้นำมาใช้ในภูมิภาคเขตร้อน อัตราส่วนผสมระหว่างน้ำมันก๊าด และน้ำมันพืชขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของพื้นที่ใช้งาน อย่างไรก็ตามหากต้องการ

เพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งานของน้ำมันพืชผสมน้ำมันก๊าด สามารถติดตั้งถึงน้ำมันดีเซลหรือไบโอดีเซล เพื่อใช้ในการสตาร์ทเครื่องยนต์และใช้ก่อนเลิกใช้งานเครื่องยนต์ แต่เนื่องจากราคาของน้ำมันก๊าดค่อนข้างสูงทำให้มีปริมาณของน้ำมันก๊าดที่ผสมน้อยเกินไป ทำให้น้ำมันผสมที่ได้มีการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลที่ไม่มีการดัดแปลง จึงต้องเลือกชนิดน้ำมันพืช ชนิดของตัวทำละลาย และสัดส่วนผสมที่เหมาะสมกับพื้นที่ และฤดูกาลที่ใช้ เพื่อให้เกิดความสะดวกในการใช้ให้แน่ใจว่า จะไม่ทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์ เช่น การเกิดไขในท่อส่งน้ำมัน การอุดตันไส้กรอง เป็นต้น

2.4.1.3 ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ เป็นความหมายของไบโอดีเซลที่แท้จริง และเป็นที่ยอมรับในสากล และมีการใช้อย่างทั่วไป เช่น สหพันธรัฐเยอรมัน สหรัฐอเมริกา มีคำจำกัดความว่า ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงหมุนเวียนที่มีสมบัติเหมือนกับน้ำมันดีเซลที่แปรรูปจากปิโตรเลียมมากที่สุดทำให้ไม่มีปัญหาในการใช้งานกับเครื่องยนต์ ได้น้ำมันที่มีความคงตัวมากขึ้น สามารถนำไปเติมในเครื่องยนต์ดีเซลได้ทุกชนิด ทั้งเติมโดยตรง และผสมลงในน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนต่างๆ เช่น B5 หมายถึงการผสมไบโอดีเซลต่อน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนโดยปริมาตร 5:95 หรือ B100 ซึ่งเป็นไบโอดีเซล 100% เป็นต้น แต่ปัญหาสำหรับไบโอดีเซลในปัจจุบันคือ ต้นทุนการผลิตมีราคาแพงกว่าเมื่อเทียบกับไบโอดีเซลแบบอื่นๆ ที่กล่าวมาแล้ว โดยราคาของไบโอดีเซล B100 ยังสูงกว่าน้ำมันดีเซล 1-2 เท่า ดังนั้นการผสมไบโอดีเซลในน้ำมันดีเซลจึงเป็นทางออกที่ดี ซึ่งในปัจจุบันการใช้ไบโอดีเซลแบบผสมได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในระบบขนส่งมวลชน เนื่องจากเป็นน้ำมันที่มีราคาไม่ต่างจากน้ำมันดีเซลมากนัก นอกจากนี้เผาไหม้ได้หมดจดไม่มีเขม่าควันหลงเหลือให้เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จากความนิยมเป็นอย่างมากเช่นนี้ทำให้มีน้ำมันจำนวนมากนำไบโอดีเซล B5 และ B20 มาบริการให้กับลูกค้า ไบโอดีเซลประเภทนี้ มีความหนืดใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และมีความคงตัว ความหนืดเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน มีค่าจุดวาบไฟสูงทำให้มีความปลอดภัยในการใช้และการขนส่ง นอกจากนั้นแล้ว ค่าซีเทน ที่เป็นดัชนีบอกถึงคุณภาพการติดไฟของไบโอดีเซลยังมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซล

2.4.2 ปัจจัยสำคัญในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

ปัจจัยสำคัญในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมี 5 ปัจจัย ได้แก่

2.4.2.1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

อุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญในการผลิตไบโอดีเซล การใช้อุณหภูมิสูงในการทำปฏิกิริยาจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น โดยอุณหภูมิสูงจะทำให้การแยกตัวของแต่ละสถานะลดลง ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น และเพิ่มการเข้ากันได้ของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เวลาในการทำปฏิกิริยาลดลง แต่การใช้อุณหภูมิสูงทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ลดลงตามไปด้วย นอกจากนี้การใช้อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดสบู่มากขึ้นสำหรับน้ำมันบริสุทธิ์ ส่วนในน้ำมันที่ใช้แล้วการใช้อุณหภูมิสูงจะเพิ่มความหนืดของไบโอดีเซลและมีผลต่อการเกิดสบู่อทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ลดลง ทำให้การละลายของน้ำมันในเมทานอลดีขึ้น เพิ่มพื้นที่การสัมผัสกับไตรกลีเซอไรด์มากขึ้นทำให้ปฏิกิริยาเกิดดีและเร็ว แต่มีผลในการเร่งการเกิดสบู่อด้วย แสดงว่าอุณหภูมิสูงมีผลในทางลบต่อน้ำมันบริสุทธิ์ แต่มีผลทางบวกต่อน้ำมันที่ใช้แล้ว เพราะทำให้มีความหนืดมาก ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้จะสัมพันธ์กับเวลาที่ใช้ ควรหลีกเลี่ยงการใช้อุณหภูมิที่มากกว่าจุดเดือดของแอลกอฮอล์ เนื่องจากอุณหภูมิสูงจะช่วยเร่งปฏิกิริยาการเกิดสบู่อของกลีเซอไรด์

2.4.2.2 อัตราส่วนระหว่างน้ำมัน และแอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยามีหลายชนิด เช่น เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และบิวทานอล โดยเมทานอลและเอทานอลถูกนำไปใช้ทั้งในระดับการวิจัย และใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม เนื่องจากเมทานอลมีราคาถูก ส่วนเอทานอลได้จากผลิตผลทางการเกษตร ซึ่งสามารถผลิตขึ้นมาใหม่ได้และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นเอทานอลจึงเป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับการนำไปผลิตเป็นเชื้อเพลิง ส่วนบิวทานอลมีข้อดี คือ สามารถจะผสมกับโซลันท์ที่เป็นวัตถุดิบได้ดีกว่า นอกจากนี้การใช้แอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลใหญ่จะมีจุดเดือดสูงกว่าการใช้แอลกอฮอล์โมเลกุลเล็ก ทำให้สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูง แต่ใช้ความดันปานกลาง ซึ่งบิวทานอลจะให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดรองลงมาเป็น 1-โพรพานอล และเอทานอลตามลำดับ แม้ว่าการเร่งปฏิกิริยาด้วยเมทานอลจะให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วที่สุดแต่มี 2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเข้ากันได้ของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา คือ การเพิ่มความไม่เข้ากัน และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเนื่องจากการเพิ่มของน้ำหนักโมเลกุลของแอลกอฮอล์ในทางทฤษฎีพบว่าต้องใช้เมทานอล 3 โมลต่อไตรกลีเซอไรด์ 1 โมลเพื่อให้ได้เมทิลเอสเทอร์ 3 โมล และกลีเซอรอล 1 โมล หมายถึง ต้องใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 3:1 อย่างไรก็ตามเมื่อใช้น้ำมันบริสุทธิ์โดยใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 6:1 จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์มากที่สุด ถ้ามีปริมาณแอลกอฮอล์เพิ่มมากขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว และสมบูรณ์ขึ้นรวมทั้งเกิดเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น แต่ปฏิกิริยายังเกิดไม่สมบูรณ์เมื่อใช้อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันสูงกว่าอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น

6:1 นอกจากนี้ยังทำให้การแยกชั้นระหว่างชั้นเอสเทอร์และชั้นน้ำมันมีความลำบาก ใช้เวลานานและเสียค่าใช้จ่ายในการแยกมากขึ้น สำหรับน้ำมันที่ใช้แล้วพบว่า ต้องใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 7:1 จะทำให้ได้เอสเทอร์มากที่สุด โดยมากกว่าการใช้ไขมันบริสุทธิ์ อาจเป็นเพราะน้ำมันที่ใช้แล้วมีความหนืดสูงกว่าทำให้ต้องใช้ปริมาณเมทานอลมากเพื่อไปละลายน้ำมัน และทำให้เกิดการสัมผัสกันของน้ำมันและเมทานอล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันมีผลมากกว่าอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ แม้ว่า การใช้แอลกอฮอล์ต่างชนิดกันจะทำให้มีความแตกต่างกันในกลไกการเกิดปฏิกิริยา และปริมาณเอสเทอร์ที่ได้

2.4.2.3 ชนิด และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาถ้าน้อยเกินไปจะไม่เพียงพอต่อการเร่งปฏิกิริยา แต่ถ้ามากเกินไปจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์น้อยลงเนื่องจากเกิดสบู่อิ่มแทน ทำให้ความหนืดของสารละลายเพิ่มความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการถ่ายเทมวลน้อยของอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันในระดับต่ำ แต่ถ้าใช้อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันสูงจะเพิ่มการสัมผัสของเมทานอลกับน้ำมันมากขึ้นจึงทำให้ความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย แต่การเพิ่มของเมทานอลที่มากเกินไปจะทำให้เกิดเอสเทอร์เพิ่ม และจะไปรบกวนการแยกชั้นระหว่างเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอลเนื่องจากเมทานอลไปทำให้การละลายของทั้งสองชั้นดีขึ้น นอกจากนี้การเกิดผลิตภัณฑ์ที่ลดลงยังเพิ่มการละลายเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นการลดการแยกชั้นระหว่างเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอล อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ปริมาณกรดมากขึ้น แต่การใช้กรดมากจะกระตุ้นให้เกิดอีเทอร์จากปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ดีกรีดेशन (Alcohol degradation) มากขึ้น การใช้เบสมากเกินไปจะทำให้ไตรกลีเซอไรด์เปลี่ยนไปเป็นสบู่ยังมีเบสมากไตรกลีเซอไรด์ยังเปลี่ยนเป็นสบู่มาก ทำให้เปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ได้น้อยลง ตัวอย่างเช่น การลดลงของผลิตภัณฑ์เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์จาก 0.5 เป็น 1.5 เนื่องจากการเกิดสบู่อิ่มในปฏิกิริยาการเกิดสบู่อิ่มจะทำให้เมทิลเอสเทอร์ละลายในชั้นกลีเซอรอล ทำให้การแยกชั้นเมทิลเอสเทอร์กับชั้นกลีเซอรอลทำได้ยากขึ้น นอกจากนี้ยังส่งผลถึงการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีมากเกินไปและการกำจัดสบู่อิ่มที่ต้องเสียค่าใช้จ่ายมาก ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลมากกว่าอุณหภูมิ เวลาในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันที่ใช้

2.4.2.4 การผสมสารตั้งต้น

การปั่นกวนมีความสำคัญต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเนื่องจากการปั่นกวนมีส่วนช่วยในการเริ่มต้นของปฏิกิริยาที่ให้น้ำมันกับแอลกอฮอล์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มมีการสัมผัสหรือชนกันเอง เนื่องจากน้ำมัน และแอลกอฮอล์ที่ใช้นั้นไม่สามารถรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันได้ตามธรรมชาติ และสารทั้งสองมีความสามารถในการละลายที่แตกต่างกัน ถ้าไม่มีการปั่นกวนปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเฉพาะ

บริเวณรอยต่อของชั้นน้ำมันกับแอลกอฮอล์เท่านั้น ดังนั้นการปั่นกวนจะช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้มากขึ้น และเร็วขึ้น ยิ่งมีการปั่นกวนมาก ปฏิกิริยาจะเกิดมาก แต่ถ้าการปั่นกวนมากกว่าค่าหนึ่งแล้วจะไม่สามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วไปกว่านั้น เนื่องจากค่า ๆ นั้นเป็นค่าการสัมผัสของน้ำมันกับแอลกอฮอล์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากที่สุด

2.4.2.5 เวลา

ระยะเวลาที่ใช้ในการทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดอย่างสมบูรณ์มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือ ถ้าใช้อุณหภูมิสูง ระยะเวลาที่ใช้จะน้อย แต่ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำ ระยะเวลาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์จะใช้เวลานานขึ้น ส่วนกลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่า ถ้าใช้เวลา 15 นาทีในการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจะเกิดเร็วในช่วง 5 นาทีแรกโดยเกิดเป็นเอสเทอร์ถึง 90% จากนั้นปฏิกิริยาจะเกิดอย่างช้าๆ จนเกิดสมบูรณ์ที่ 15 นาที และถ้าปล่อยเวลาให้ผ่านไปจนกระทั่งอยู่ในช่วง 15-30 นาทีพบว่าปริมาณเอสเทอร์ที่ได้ไม่เพิ่มขึ้น แต่จะไปลดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากเวลาที่มากจะทำให้เกิดการไฮโดรลิซิสของเอสเทอร์ ทำให้ปริมาณเอสเทอร์ลดลง มีกรดไขมันอิสระเพิ่มและเกิดสบู่ในที่สุด เมื่อเวลาผ่านไปจะเริ่มเห็นสบู่มากขึ้น ดังนั้นต้องควบคุมไม่ให้ใช้เวลานานเกินไปเนื่องจากจะไปเร่งการเกิดปฏิกิริยาผกผัน ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ลดลงแต่ความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มการผสมกันของสารตั้งต้น และการกระจายตัวของเมทานอลในน้ำมัน

2.4.3 เทคโนโลยีและกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

การผลิตไบโอดีเซลเมื่อมีส่วนที่เป็นน้ำมันแล้ว จะต้องอาศัยแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย การผลิตไบโอดีเซล ทางการค้าจำเป็นต้องอาศัยความร้อน และเทคโนโลยีต่างๆ เพื่อให้การผลิตไบโอดีเซลมีความคุ้มค่า และสามารถผลิตเพื่อจำหน่ายทางการค้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ไขมันหรือน้ำมันทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เพื่อให้ได้เอสเทอร์ และกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ เบส กรด และเอนไซม์ หรืออาจจะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเริ่มจากการนำน้ำมันที่สกัดได้มาให้ความร้อน จากนั้นเติมแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ หรือแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (Primary or secondary monohydric aliphatic alcohol) ที่มีคาร์บอน 1-8 อะตอม และมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และบิวทานอล โดยทั่วไปนิยมใช้เมทานอลและเอทานอลมากที่สุด การใช้เอทานอลมีข้อดีคือ ได้จากพืช ทำให้สามารถหาทดแทนได้และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม การทำปฏิกิริยาต้องนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผสมกับแอลกอฮอล์โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทันที จากนั้นนำไปปั่นกวน โดยกำหนดระยะเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์จะได้สารละลายแยกเป็น 2 ชั้น ชั้นบนเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน และชั้นล่างเป็นกลีเซอรอล นำชั้นบนไปทำ

ให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีการกลั่นแล้วนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือ จากนั้นนำไปกรองด้วยโซเดียมซัลเฟตเพื่อกำจัดน้ำ หรือนำชั้นบนไปทำให้เจือจางด้วยอีเทอร์แล้วล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก และน้ำกลั่น ตามลำดับ แล้วนำไปดูดน้ำออกด้วยโซเดียมคาร์บอเนต และระเหยตัวทำละลายออก จากนั้นหาปริมาณองค์ประกอบต่างๆ ได้แก่ เอสเทอร์ของกรดไขมันและกรดไขมันชนิดต่างๆ ที่เหลืออยู่ด้วยวิธีการต่างๆ เช่น High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Gas chromatography (GC) Thin-layer chromatography (TLC) และ Nuclear Magnetic Resonance (NMR) (สำหรับหาอัตราส่วนพื้นที่ระหว่างหมู่เมทอกซี และเมทิลีนโปรตอน)

ไบโอดีเซลที่เตรียมจากไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืช ไขมันสัตว์ และน้ำมันที่ใช้แล้วจะมีไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นไฮดรอกซิลของกลีเซอรอลระหว่างกรดไขมัน 3 ตัวกับกรดคาร์บอกซิลิกสายโซ่ตรงยาวที่โมเลกุลเป็นมอนอ และไดกลีเซอไรด์มาจากการแทนที่ของกรดไขมัน 2 ตัว และ 1 ตัว ตามลำดับ ที่ตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิลของกรดคาร์บอกซิลิก ไขมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบประกอบด้วยไตรกลีเซอไรด์ และกรดไขมันอิสระหลายชนิด ซึ่งปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นในการผลิตไบโอดีเซล คือ แอลกอฮอล์ที่นิยมใช้กับวัตถุดิบดังกล่าว คือ เมทานอลเนื่องจากมีราคาถูก และมีสมบัติที่ดีในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยปกติจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ ภาวะในการทำปฏิกิริยา และการแยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดสบู่เป็นอุปสรรคอย่างหนึ่งในการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งเกิดจากไฮดรอกไซด์ของโลหะทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระ สบู่ที่เกิดขึ้นจะทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น และทำให้ขั้นตอนในการแยกให้บริสุทธิ์มีความยุ่งยากมากขึ้น และเสียค่าใช้จ่ายสูง นอกจากนี้การทำปฏิกิริยาต้องใช้แอลกอฮอล์ที่มีน้ำน้อย (Anhydrous alcohol) คือไม่เกิน 0.1-0.3% หรือน้อยกว่าเนื่องจากการมีน้ำจะทำให้เกิดการไฮโดรลิซิสของอัลคิลเอสเทอร์ไปเป็นกรดไขมันอิสระ จากนั้นก็จะเกิดเป็นสบู่ขึ้น ปกติปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยใช้กรดหรือเบสในการเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย 3 ขั้นตอนที่ผันกลับได้ (Reversible reaction) โดยเริ่มจากไตรกลีเซอไรด์ถูกเปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์ และมอนอกลิเซอไรด์ ให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเปลี่ยนเป็นอัลคิลเอสเทอร์ 3 โมล และกลีเซอรอล 1 โมล ขั้นตอนที่กำหนดปฏิกิริยาจะแปรเปลี่ยนไปตามเวลาของ 3 ขั้นตอน เริ่มจากการถ่ายเทมวลระหว่างสารตั้งต้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา คือ น้ำมันกับแอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นเกิดปฏิกิริยาเป็นเอสเทอร์ ซึ่งเป็นอิมัลชัน ช่วงนี้เป็นช่วงที่กำหนดปฏิกิริยาช่วงที่ 2 โดยการควบคุมแบบจลนพลศาสตร์ในการเกิดผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นจุดสมดุลที่อยู่ใกล้กับจุดสิ้นสุดปฏิกิริยา

ปริมาณน้ำจะส่งผลต่อปฏิกิริยาที่ใช้กรดมากกว่าปฏิกิริยาที่ใช้เบส กล่าวคือวัตถุดิบที่มีน้ำอยู่ 5% ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้กรดจะเหลือ 6% ขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้เบสมีถึง 70% ความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลดูจากปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (น้ำหนักเอสเทอร์ต่อน้ำหนักผลิตภัณฑ์) ซึ่งค่าที่ได้

หมายถึงความสามารถในการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นเมทิลเอสเทอร์ส่วนค่าผลได้ หมายถึง น้ำหนักผลิตภัณฑ์ต่อน้ำหนักน้ำมันตั้งต้น ซึ่งค่านี้หมายถึงผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ได้มากหรือน้อย ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจะต้องไม่มีน้ำปะปน เนื่องจากโมเลกุลน้ำจะทำลายโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกริยา มีรายงานว่ากำจัดโมเลกุลของน้ำสามารถใช้เตาอบไมโครเวฟที่ 60°C เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำน้ำมันผสมกับเอทานอลที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกริยา โดยขั้นตอนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาจะมีการใช้เตาอบไมโครเวฟเข้ามาช่วย เพื่อกำจัดน้ำออกไป นอกจากนี้การทำปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันยังใช้ไมโครเวฟช่วยในการปรับปรุงการสกัด และช่วยเร่งปฏิกริยาโดยลดเวลาในการเกิดผลิตภัณฑ์ซึ่งปกติใช้เวลา 75 นาทีเหลือเพียง 4 นาทีเท่านั้น อีกทั้งยังเกิดผลิตภัณฑ์ได้มากที่สุด แต่ต้องมีการควบคุมการใช้ไมโครเวฟไม่ให้ร้อนเกินไป เนื่องจากจะไปทำลายสารประกอบอินทรีย์ เช่น แอลกอฮอล์ เนื่องจากโครงสร้างของแอลกอฮอล์จะมีการจัดเรียงตัวในแนวสนามแม่เหล็กที่เกิดจากคลื่นไมโครเวฟทำให้โมเลกุลมีการหมุน และเกิดความร้อนจากการเสียดสีของการหมุนระหว่างโมเลกุล อัตราการเกิดปฏิกริยาที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิบริเวณตำแหน่งว่องไว (Catalytic site) สูงการใช้ไมโครเวฟจึงทำให้เกิดการทำปฏิกริยากันอย่างมีประสิทธิภาพ และช่วยให้การแยกทำได้ดีขึ้นโดยใช้ไมโครเวฟ 2-3 นาทีแล้วปล่อยทิ้งไว้ 3 นาทีการแยกชั้นจะเกิดได้อย่างสมบูรณ์ การใช้ไมโครเวฟในการแยกชั้นใช้กับการแยกน้ำมันออกจากผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจะช่วยให้ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเกิดได้เร็ว



2.4.4 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

ประเภทของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล แบ่งออกเป็น 4 ประเภทด้วยกัน คือ

2.4.4.1 การผลิตไบโอดีเซลแบบกะ (Batch type) เป็นการผลิตแบบไม่ต่อเนื่องทำให้ผลิตได้ครั้งละไม่มาก และผลผลิตมีคุณภาพไม่สม่ำเสมอ แต่มีข้อดีคือ ใช้เงินลงทุนต่ำ

2.4.4.2 ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบบต่อเนื่อง (Continuous transesterification) เป็นกระบวนการผลิตที่ต้องใช้เงินลงทุนสูงกว่าแบบแรก แต่ให้ผลผลิตที่มีคุณภาพดีกว่า และมีกำลังการผลิตสูงกว่า

2.4.4.3 แบบต่อเนื่องสองขั้นตอน (Continuous 2-step reaction) เป็นกระบวนการที่สามารถใช้ได้กับวัตถุดิบหลายชนิด รวมถึงน้ำมันที่กรดไขมันอิสระสูง โดยการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันในขั้นแรก และผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันอีกครั้ง ทำให้ได้ผลผลิตที่มากกว่า 2 ประเภทแรก แต่อย่างไรก็ตามเงินลงทุนก็สูงขึ้นเช่นกัน

2.4.4.4 ไมโครเวฟเทคโนโลยี (Microwave technology) เป็นกระบวนการผลิตที่สามารถทำปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น ด้วยการใช้คลื่นไมโครเวฟ และใช้พื้นที่ในการติดตั้งน้อย อย่างไรก็ตามปัจจุบันยังคงมีเฉพาะโรงงานต้นแบบ (Pilot plant) และใช้เงินลงทุนสูงมาก

2.4.4.5 การทำให้แห้ง (Drying) เป็นการกำจัดน้ำออกจากไบโอดีเซล

2.4.4.6 กระบวนการทำกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์โดยการระเหย (Glycerol evaporation process) เป็นกระบวนการทำกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์ที่ 80% (Technical grade)

2.4.4.7 กระบวนการทำกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์โดยการกลั่น (Glycerol distillation process) เป็นกระบวนการทำกลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่ 99.7% (Pharmaceutical grade)

น้ำมันพืชและไขมันสัตว์มีกรดไขมันชนิดต่างๆ กันเป็นองค์ประกอบโดยที่มีปริมาณของกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างถึงร้อยละ 94-96 ของน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้สมบัติของน้ำมันแต่ละชนิดทั้งทางเคมีและทางกายภาพแตกต่างกันการที่กรดไขมันชนิดอิ่มตัวมีโมเลกุลยาวจำนวนมาก ซึ่งมีจุดหลอมเหลวสูงทำให้มีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง เช่น ไขมันวัว ในขณะที่น้ำมันมะพร้าวมีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวโมเลกุลสั้นจำนวนมากและกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวจำนวนน้อย ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำทำให้อยู่ในสภาพของเหลวที่อุณหภูมิปกติ แต่อย่างไรก็ตามกรดไขมันจะมีจุดเดือด และจุดหลอมเหลวสูงขึ้นตามจำนวนคาร์บอนอะตอมที่เพิ่มขึ้น กรดไขมันอิ่มตัวมีจุดเดือดสูงกว่ากรดไขมันไม่อิ่มตัว ที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ น้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิ่มตัวในปริมาณสูงจะมีค่าไอโอดีนต่ำ และเมื่อมีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวลดลง ค่าไอโอดีนจะสูงขึ้นตามลำดับ

2.5 กรดไขมันและน้ำมัน (Fatty acid and oil) [19]

ไขมันและน้ำมัน เรียกรวมกันว่า ลิพิด (Lipid) เป็นเอสเทอร์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ เกิดจากการรวมระหว่างกลีเซอรอลกับกรดไขมัน ไขมันและน้ำมันแต่ละโมเลกุลประกอบด้วยกลีเซอรอล 1 โมเลกุลและกรดไขมัน 3 โมเลกุล ส่วน R ในกรดไขมันคือ หมู่อัลคิล ซึ่งเป็นกลุ่มของไฮโดรคาร์บอน R ทั้ง 3 หมู่อาจจะเป็นชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ โดยทั่วไปมีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 12 ถึง 18 อะตอมและเป็นเลขคู่ ซึ่งเป็นสูตรโครงสร้างทั่วไปของไตรกลีเซอไรด์ แสดงดังสมการที่ (2.1) และตารางที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชชนิดต่างๆ

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชชนิดต่างๆ

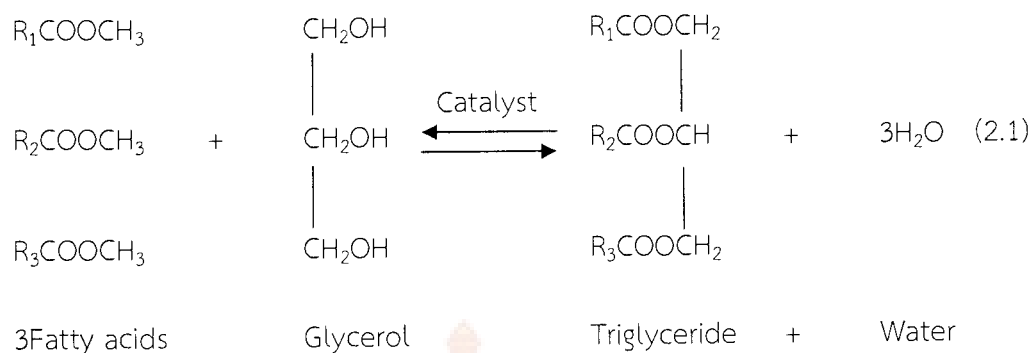
ชนิดของน้ำมัน	ค่า ไอโอดีน	องค์ประกอบของกรดไขมันหลัก						
		C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1 ^a	C12:2 ^b	C12:3 ^c
ปาล์ม	50-55	ND-0.5	0.5-2	39.3-47.5	3.5-6	36-44	9-12	ND-0.5
ปาล์มโอลีน	≥ 56	0.1-0.5	0.5-1.5	38-43.5	3.5-5	39.8-46	10-13.5	ND-0.6
ปาล์มสเตียรีน	≤ 48	0.1-0.5	1-2	48-74	3.9-6	15.5-36	3-10	0.5
เมล็ดในปาล์ม	14.1-21	45-55	14-18	6.5-10	1-3	12-19	1-3.5	ND-0.2
มะพร้าว	6.3-10.6	45.1-53.2	16.8-21	7.5-10.2	2-4	5-10	1-2.5	ND
ถั่วลิสง	86-107	ND-0.1	ND-0.1	8-14	1-4.5	35-67	13-43	ND-0.3
เมล็ดสบู่ดำ	101	ND	ND	14.9	6.0	41.2	37.7	ND
เมล็ดเรพ	94-120	ND	ND-0.2	1.5-6	0.5-3.1	8-60	11-23	5-13
ถั่วเหลือง	124-139	ND-0.1	ND-0.2	8-13.5	2-5.4	17.7-28	49.8-59	5-11

ND = ไม่พบ

^a กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวมีพันธะคู่ ระหว่างคาร์บอน 1 แห่ง

^b กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวมีพันธะคู่ ระหว่างคาร์บอน 2 แห่ง

^c กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวมีพันธะคู่ ระหว่างคาร์บอน 3 แห่ง



2.5.1 กรดไขมัน (Fatty acid)

กรดไขมันเป็นกรดอินทรีย์สายตรงที่มีหมู่คาร์บอกซิล 1 หมู่ (Straight chain aliphatic monocarboxylic acid) มีสูตรโมเลกุลเป็น R-COOH โดย R- คือ หมู่อัลคิล (Alkyl) ในโมเลกุลของกรดไขมัน และหมู่คาร์บอกซิล ($-\text{COOH}$) มีสมบัติชอบน้ำ จึงทำให้กรดไขมันสามารถแตกตัวออกได้เป็นประจุลบ (Anionic carboxylate) และหมู่ R- มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ซึ่งชอบที่จะละลายในน้ำมัน

ในธรรมชาติพบกรดไขมันเป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของไตรเอซิลกลีเซอรอลที่อยู่ในไขมัน น้ำมัน และฟอสโฟลิปิด (Phospholipids) เป็นส่วนใหญ่ ที่พบในรูปของกรดไขมันอิสระมีน้อยมาก พันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลของกรดไขมัน มีทั้งที่เป็นพันธะเดี่ยว และพันธะคู่ กรดไขมันที่มีพันธะเดี่ยวทั้งหมด เรียกว่า กรดไขมันชนิดอิ่มตัว (Saturated fatty acids) ส่วนกรดไขมันที่มีพันธะคู่ 1 พันธะหรือมากกว่า 1 พันธะ เรียกว่า กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acids)

กรดไขมันสามารถแบ่งออกตามจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลได้เป็น 3 กลุ่มได้แก่

1) กรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำชนิดสายสั้น (Short-chain low molecular weight fatty acids) คือ กรดไขมันที่จำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 4-10 อะตอม กรดไขมันกลุ่มนี้ละลายน้ำได้บ้างระเหยได้ และเป็นสารที่ให้กลิ่น

2) กรดไขมันชนิดสายกลาง (Medium-chain fatty acids) มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 12-14 อะตอม

3) กรดไขมันชนิดสายยาว (Long-chain fatty acids) มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลมากกว่า 16 อะตอมขึ้นไป กรดไขมันกลุ่มนี้ไม่มีกลิ่น และรสชาติ

สำหรับไขมัน และน้ำมันแต่ละชนิดจะแตกต่างกันที่ชนิด และปริมาณของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของไตรเอซิลกลีเซอรอลที่ประกอบกันเป็นไขมัน และน้ำมัน กรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของไตรเอซิลกลีเซอรอลของไขมัน มักเป็นกรดไขมันชนิดอิ่มตัวเป็นส่วนใหญ่ ซึ่ง

ตรงกันข้ามกับน้ำมันที่มีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวเป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของไตรเอซิลกลีเซอรอลเป็นส่วนใหญ่ จำนวนคาร์บอนในโมเลกุลของกรดไขมันจะเป็นเลขคู่เสมอ และเป็นสายตรง แต่มีกรดไขมันบางชนิดซึ่งมีจำนวนน้อยที่เป็นเลขคี่ หรือเป็นสายแขนง (Branch chain acids) หรือเป็นกรดไฮดรอกซี (Hydroxy acids) ซึ่งพบได้ทั้งในธรรมชาติและในไขมันที่ผ่านกระบวนการแปรรูป และไตรเอซิลกลีเซอรอลที่ผ่านกระบวนการยังอาจเกิดพวกไอโซเมอร์ (Isomeric fatty acid) ได้ด้วย

2.5.1.1 กรดไขมันชนิดอิ่มตัว (Saturated fatty acid) กรดไขมันชนิดอิ่มตัวมีสูตรทั่วไปเป็น $C_nH_{2n}O_2$ เป็นกรดไขมันที่พันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลเป็นพันธะเดี่ยวทั้งหมด จึงไม่สามารถรับไฮโดรเจนอะตอมได้อีก กรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยที่สุด คือ กรดบิวทิริก (คาร์บอน 4 อะตอม) เป็นกรดไขมันที่ละลายได้ดีในน้ำ และระเหยได้ง่าย กรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 6-10 อะตอม ละลายน้ำได้เพียงเล็กน้อย ระเหยได้ ส่วนกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 12 อะตอมขึ้นไปไม่ละลายน้ำ กรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลต่ำกว่า 10 อะตอม จะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง กรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 อะตอมขึ้นไปจะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง

2.5.1.2 กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid) กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวเป็นกรดไขมันที่มีพันธะคู่อยู่ระหว่างคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลบางตำแหน่ง และมีการเรียงตัวเป็นแบบซิส (Cis-configuration) การที่มีพันธะคู่ในโมเลกุลทำให้สามารถเติมไฮโดรเจนเข้าไปในโมเลกุลของกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวได้ กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวแบ่งออกเป็นกลุ่มย่อยๆ ตามจำนวนพันธะคู่

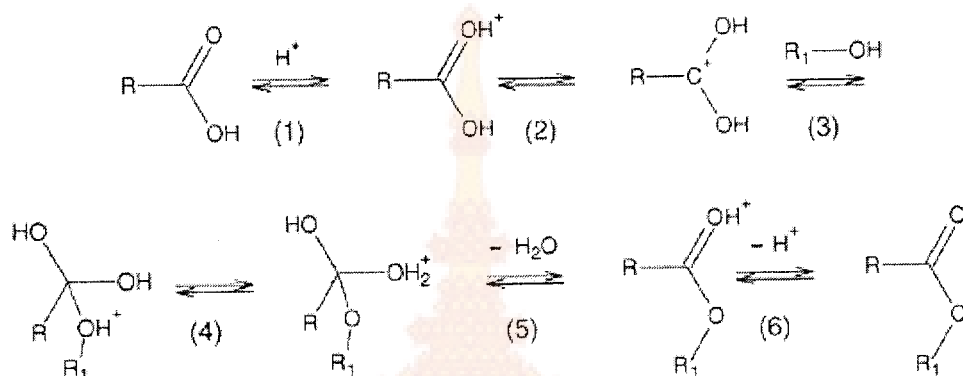
2.5.1.3 กรดไขมันที่มีหมู่ไฮดรอกซี (Hydroxy fatty acids) เป็นกรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเกาะอยู่ที่สายอัลคิล (Alkyl chain) พบเป็นส่วนประกอบอยู่ในระบบประสาทส่วนกลาง ตัวอย่างเช่น กรดเซรีโบนิก (Xyribonic acid) และมีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ได้แก่ กรดริซินเลอิก (Ricinoleic acid) ซึ่งเป็นกรดไขมันที่พบมากในน้ำมันละหุ่ง (Castor been oil) มีอยู่ประมาณ 90% ของกรดไขมันทั้งหมด

2.5.1.4 กรดไขมันชนิดอื่น ๆ กรดไขมันบางชนิดมีโครงสร้างโมเลกุลเป็นสายแขนงและบางชนิดมีหมู่วงแหวนอยู่ในโมเลกุลด้วย เช่น กรดทูเบอซูลอสเตอริก (Tuberculostearic acid) กรดชาอัลมูกริก (Chaulmoogric acid) และ กรดแลคโทบาซิลลิก (Lactobacillic acid) เป็นต้น

2.6 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification)

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผลิตไบโอดีเซลได้จากการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระโดยการทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์สายโซ่สั้น เช่น เมทานอล หรือเอทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้คืออัลคิลเอสเทอร์ และน้ำ

สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน ดังรูปที่ 2.1 เริ่มจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดให้โปรตรอนกับกรดไขมันอิสระเกิดเป็นอิเล็กโตรไฟล์ (electrophile) และแอลกอฮอล์โมเลกุลต่ำๆ จะมาชนแล้วเกิดเป็นสารอินเตอร์มีเดียทโครงสร้างทรงสี่หน้า แตกตัวเป็นผลิตภัณฑ์อัลคิลเอสเทอร์ (น้ำมันไบโอดีเซล) ที่มีตำแหน่งวงวอ กับน้ำ หลังจากนั้นมีการคืนโปรตอนจากอัลคิลเอสเทอร์ที่มีตำแหน่งวงวอให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อไปดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด [15]

2.7 งานวิจัยที่ผ่านมา

Boonamnuyvitaya และคณะ [20] สังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดเมโซจากกากกาแฟ (Mesoporous activated carbon from coffee residue) โดยการเตรียมสองขั้นตอนคือการทำคาร์บอนไนเซชันและการกระตุ้นด้วย $ZnCl_2$ พบว่าเมื่อใช้ $ZnCl_2$ และกากกาแฟในอัตราส่วน 3 ต่อ 1 โดยใช้อุณหภูมิกระตุ้น $600^\circ C$ ในบรรยากาศ CO_2 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิว $900 m^2/g$ ปริมาตรรูพรุนรวม $1.01 cm^3/g$ ซึ่งมีรูพรุนขนาดเมโซ 92% และมีหมู่ฟังก์ชัน C-H อยู่บนพื้นผิว ซึ่งแสดงถึงความไม่ชอบน้ำ

Lam et al. [21] ได้มีการศึกษาภาพรวมเกี่ยวกับการผลิตไบโอดีเซลและศักยภาพของน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วที่จัดเป็นวัตถุดิบอีกชนิดหนึ่ง ข้อดีและข้อจำกัดของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ และเอนไซม์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง (ส่วนใหญ่ใช้น้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้ว) พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์กรดและเอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (พิจารณาในเชิงพาณิชย์) กระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์และเอนไซม์ยัง

พบปัญหาเกี่ยวกับข้อจำกัดของการถ่ายโอนมวลซึ่งไม่เหมาะสมสำหรับการใช้ในอุตสาหกรรม แต่อย่างไรก็ตามมีการพัฒนาเทคโนโลยีที่มีศักยภาพที่จะแก้ปัญหारेื่องข้อจำกัดของการถ่ายโอนมวลได้ โดยใช้กระบวนการที่มีการเปลี่ยนแปลงการไหลที่มีระบบอัลตราโซนิก คลื่นไมโครเวฟ และเครื่องปฏิกรณ์ใช้ตัวทำละลายร่วมกันเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว และสามารถปรับปรุงกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มปรุงอาหารใช้แล้วให้กลายเป็นวัตถุดิบที่เหมาะสมต่อไป

Melero และคณะ [14] ได้มีการทบทวนวรรณกรรมเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์สำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลในสถานการณ์ปัจจุบันและในอนาคต พบว่าการที่จะผลิตน้ำมันไบโอดีเซลให้มีราคาที่สามารถแข่งขันกับน้ำมันดีเซลได้จะต้องใช้วัตถุดิบที่มีราคาถูกและกระบวนการผลิตที่ไม่ซับซ้อน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นคำตอบที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากสามารถใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันและทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้พร้อมกันภายในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน

Lopez et al. [22] ศึกษาจลนพลศาสตร์และค่าการเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่แตกต่างกันสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไทรอะซิติก (แบบสารประกอบขนาดใหญ่สำหรับไตรกลีเซอไรด์ที่พบในน้ำมันพืชและไขมัน) กับเมทานอลที่อุณหภูมิ 60°C ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะชุดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดและเบสชนิดของแข็งและของเหลว สถานะปฏิกิริยาเอกพันธ์ (ตัวอย่างเช่นของเหลว) ตัวเร่งปฏิกิริยา (NaOH และ H_2SO_4) เพื่อใช้ศึกษาในการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst - 15, Nafion NR50, Sulfated zirconia พบว่าความว่องไวที่ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งอาจจะเป็นทางเลือกที่เหมาะสมทดแทนตัวเร่งปฏิกิริยาของเหลว ในขณะที่เมื่ออ้างอิงจากน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจากสารผสมที่ได้จากปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ส่วนอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อปริมาณตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง เช่น มีความใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4 เมื่อเปรียบเทียบกับความถี่ผันเวียน (Turnover frequency, TOF) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Sulfated Zirconia และทั้งสเตเตเตเซอร์โคเนียกับตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4 จะมีค่าใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ยังมีการศึกษาลักษณะการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

Petchmala et al. [23] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตเตอร์โคเนีย ($\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$) เตรียมโดยใช้ปริมาณกำมะถันที่แตกต่างกัน 3 ค่า (0.75 1.8 และ 2.5%) เเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 700°C เพื่อใช้ทดสอบในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (PPO) และปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม (PFA) ในเมทานอลกลั้วกฤตและวิกฤตยวดยิ่ง จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ประกอบด้วย BET XRD NH_3 - และ CO_2 -TPD แสดงให้เห็นถึงผลของปริมาณกำมะถันและการเผาที่อุณหภูมิสูงต่อตำแหน่งกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย โครงสร้างเฟส ซึ่งนำไปสู่การเร่งปฏิกิริยา พบว่าการใส่ปริมาณกำมะถันที่เหมาะสมที่สุดคือ 1.8% และอุณหภูมิที่เหมาะสม

ในการเผาที่ 500°C ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการใช้ $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ จะช่วยลดเวลาในการเกิดปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันและส่งผลกระทบต่อปริมาณเมทานอลที่ใช้และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 250°C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ ที่ 0.5% โดยน้ำหนักของ PPO หรือ PFA พบว่าการทำให้เกิดการเปลี่ยน FAMFs มากที่สุด ภายใต้ภาวะดังนี้มีค่าการเปลี่ยน 90% และ 75% ภายใน 10 และ 1 นาที สำหรับ PPO (ที่อัตราส่วนโดยโมล $\text{MeOH}:\text{PPO} = 25:1$) และ PPA (ที่อัตราส่วนโดยโมล MeOH ต่อ PPO เท่ากับ 6:1) ตามลำดับ

Suwannakarn และคณะ [13] ศึกษาความว่องไวและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา SZ ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรคาพริลีนกับแอลกอฮอล์โซ่ตรงขนาดต่างๆ ดังนี้ คือ เมทานอล เอทานอล และบิวทานอล ที่อุณหภูมิ 120°C และความดัน 8 atm ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรคาพริลีนจะลดลงเมื่อจำนวนคาร์บอนในสายโซ่ของแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นเนื่องจากผลการบัง (Steric hindrance) ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SZ จะมีความว่องไวลดลงเมื่อถูกนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาซ้ำหลายครั้ง เนื่องจากการหลุดของ SO_4^{2-} ละลายในแอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา SZ ทำให้สามารถสรุปได้ว่าการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา SZ จะคล้ายกับการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์มากกว่าการเร่งปฏิกิริยาแบบบิวิวิพันธ์

Suwannakarn et al. [11] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบที่มีความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระสูง โดยใช้ปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค สำหรับการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ โดยใช้รูปแบบผสมระหว่างไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระ (Lauric acid, HLa) 0-25% โดยน้ำหนักในไตรคาพริลีน (Tricaprylin, TCp) ของไขมัน เพื่อให้เห็นความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน/ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์อะโลนตัวรองรับเซอร์โคเนีย (Tungstated zirconia, WZ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งกะที่อุณหภูมิ 130°C ในความดันบรรยากาศโดยการป้อนเมทานอลอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์ เมทานอลและน้ำที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาจะกลายเป็นไอ และถูกดึงออกไปอย่างต่อเนื่องซึ่งส่วนใหญ่จะเกิดในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเร็วกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็น 4 เท่า ภายใต้ภาวะเดียวกันในการเกิดปฏิกิริยา น้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมไม่ได้มาจากการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HLa เพียงอย่างเดียว แต่ยังได้มาจากการปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol dehydration) เนื่องจากไตรกลีเซอไรด์ถูกเปลี่ยนไปเป็นเอสเทอร์โดยสองเส้นทาง คือ ไตรกลีเซอไรด์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน และไตรกลีเซอไรด์ในปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WZ จะเสื่อมสภาพ 37%

หลังจากทำปฏิกิริยาสามวัฏภาคเป็นเวลา 2 ชั่วโมงต่อรอบ แต่สามารถคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา WZ ได้โดยการเผาที่อุณหภูมิ 500°C ในที่มีอากาศไหลผ่าน

Mo และคณะ [24] ศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตคาร์บอน (Sulfonated carbon) จากน้ำตาลการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ (กรดอะซิติก และกรดคาพริลิก) และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ TGs (ไตรอะซิติก ไตรคาพริลิก และน้ำมันถั่วเหลือง) พบว่าความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเทียบได้กับตัวเร่งปฏิกิริยา SAC-13 และกรดซัลฟิวริก และกรดบอริกชนิดอื่นๆ สำหรับการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในวัฏภาคของเหลวของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตคาร์บอนให้ผลเทียบเท่ากับกรดซัลฟิวริกเมื่อใช้น้ำหนักกับตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า แต่มีค่าต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ Initial TOFs กับตัวเร่งปฏิกิริยา SAC-13 แต่เมื่อนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในวัฏภาคแก๊สจะมีความว่องไวน้อย เนื่องจากจากการบวมของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst swelling) ที่เกิดได้ดีในวัฏภาคของเหลวมากกว่าวัฏภาคแก๊ส ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นในวัฏภาคแก๊สมีค่าน้อยกว่า นอกจากนี้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของซัลโฟเนตคาร์บอนในวัฏภาคของเหลวจะลดลงเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตคาร์บอนมาใช้เร่งปฏิกิริยาซ้ำหลายครั้งที่อุณหภูมิ 60°C จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Elemental analysis) และโปรตอนนิวเคลียสมิกเรโซแนนซ์ ^1H NMR พบว่าเกิดการชะละลายของวงแหวนโพลีไซคลิกของไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ซัลโฟนิก ($-\text{SO}_3\text{H}$) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตคาร์บอนเสื่อมสภาพ

Melero และคณะ [14] สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากรดโพรพานีสัลโฟนิคบนตัวรองรับเอสบีเอ 15 ขนาดเมโซพอร์ (Propanesulfonic acid-derivatized mesoporous SBA-15 catalyst) พบว่าลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานี้คือการที่มีพื้นที่ผิวสูง ให้ค่าการเลือกเกิดอีเทอร์สูงจากสารตั้งต้นที่เป็นแอลกอฮอล์ โดยเฉพาะการรวมกันของเมทานอล และไอโซบิวทานอลเกิดเป็นเมทิลไอโซบิวทออีเทอร์ ซึ่งไม่มีบิวทิน (ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง) ปรากฏในปฏิกิริยาที่อุณหภูมิน้อยกว่า 400 K ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่าการแข่งขันการดูดซับระหว่างแอลกอฮอล์สองตัวบนตำแหน่งบรอนสเตท แต่พบว่าไอโซบิวทานอลมีการดูดซับที่แข็งแรงมากกว่าเมทานอลบนตำแหน่ง บรอนสเตท

Iranpoor และคณะ [25] พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่าน (Sulfonated charcoal) โดยการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านมีประสิทธิภาพในการเร่งทั้งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิก และทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของแอลกอฮอล์ ซึ่งจะให้ผลได้ของเอทิลอะซิเตต (Ethyl acetate) และเอทิลฟอร์มเมต (Ethyl formate) ในปริมาณสูง

Dehkoda และคณะ [26] นำถ่านที่ได้จากการไพโรไลซิสของไม้เนื้อแข็งและไม้เนื้ออ่อนมาเป็นตัวรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตโดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น และกรดฟอสฟอริก

(Fuming Sulfuric acid) ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันคาโนลา (Canola oil) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากกรดฟอสฟอริกจะเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากกรดซัลฟิวริกเข้มข้น และที่ความหนาแน่นของกรดเท่ากันความตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูงจะเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีกว่า

Shu et al. [27] ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนเตรียมขึ้นจากปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของน้ำมันพืชชั้นหนึ่งผ่านการทำให้เป็นถ่านคาร์บอนซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ใช้เร่งปฏิกิริยาพร้อมกันทั้งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซลเมื่อใช้น้ำมันพืชใช้แล้วที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระมากเป็นวัตถุดิบ ลักษณะสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ตรวจสอบได้จากหลายวิธี ไทรกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระที่เปลี่ยนแปลงได้สูงสุดถึง 80.5% โดยน้ำหนัก และ 94.8% โดยน้ำหนัก หลังจาก 4.5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 220 °C เมื่อใช้อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 16.8:1 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมัน 0.2% โดยน้ำหนัก ความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาสูง และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับความหนาแน่นของบริเวณกรดสูง (-OH บรอนสเตดบริเวณกรด) ส่วนที่ไม่ชอบน้ำขัดขวางไม่ให้เกิดการไฮเดรชันของรูปแบบ -OH กลุ่มฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (-SO₃H) ส่งผลให้เมทานอลเข้าไปทำปฏิกิริยากับไทรกลีเซอไรด์ และกรดไขมันอิสระปริมาณมากได้ดี และความกว้างของรูพรุนทำให้บริเวณกรดสูงสำหรับการตอบสนอง

บทที่ 3

วิธีการวิจัย

การดำเนินการวิจัยของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (AC-CR-SO₃H) แบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ (1) การสังเคราะห์ตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (AC-CR) วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของ AC-CR (2) นำ AC-CR ที่สังเคราะห์ได้มาทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (Sulfonation) เพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนต (SO₃H-) ซึ่งมีฤทธิ์เป็นกรดลงใน AC-CR เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (AC-CR-SO₃H) พร้อมวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี AC-CR-SO₃H และ (3) ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทรีฟิเคชันของกรดคาพริลิก (Caprylic acid, HCp) ซึ่งมีรายละเอียดของวัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลองดังนี้

3.1 วัสดุและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี (Chemicals)

3.1.1.1 เมทานอล (Methanol, MeOH, 99.8%) บริษัท BDH Chemicals Ltd.

3.1.1.2 กรดคาพริลิก (Caprylic acid, Octanoic acid, HCp, 99%) บริษัท Sigma-aldrich Ltd.

3.1.1.3 กากกาแฟ

3.1.1.4 กรดซัลฟิวริก (H₂SO₄, 98% โดยน้ำหนัก) บริษัท Ajax Fine Chem Ltd.

3.1.1.5 เมทิลคาพริเลท (Methyl caprylate, MeCp, 99%) บริษัท Sigma-aldrich Ltd.

3.1.1.6 เมทิลวาเลอเรท (Methyl valerate, MeVal, 99%) บริษัท Sigma-aldrich Ltd

3.1.1.7 ไอโซ-โพรพานอล (Iso-propanol, HPLC grade) บริษัท Ajax Fine Chem Ltd.

3.1.1.8 น้ำกลั่น

3.1.1.9 ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl₂) บริษัท Fisher

3.1.1.10 กรดไฮโดรคลอริก (HCl, 37% โดยน้ำหนัก) บริษัท Fisher Science UK Ltd.

3.1.1.11 แบเรียมคลอไรด์ (BaCl) บริษัท Fisher Science UK Ltd.

3.1.1.12 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂, เกรด HP) บริษัทไทยอินดัสเตรียนแก๊ส จำกัด

มหาชน

3.1.2 เครื่องมือ

3.1.2.1 เครื่องควบแน่น (Condenser)

3.1.2.2 เครื่องทำความร้อน (Heater)

3.1.2.3 เครื่องชั่งละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Balance) (ยี่ห้อ Pioneer รุ่น Ohaus)

3.1.2.4 เทอร์มอมิเตอร์ (Thermometer)

3.1.2.5 อ่างน้ำมัน (Oil bath)

3.1.2.6 เครื่องคนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)

3.1.2.7 เข็มดูดสาร (Syringe sample)

3.1.2.8 เครื่องแก้ว

- ขวดสามคอ (Three necks bottom flask)

- ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 50 และ 100 mL

- ขวดแก้วเล็ก (Vial)

- ถ้วยเผาสาร (Crucible)

- ขวดปริมาตร (Volumetric flask) ขนาด 5 mL

3.1.2.9 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) ยี่ห้อ CARLO ERBA Instrument รุ่น GC-8000

3.1.2.10 อุปกรณ์อื่นๆ

- ช้อนตักสาร (Spoon)

- หลอดหยด (Dropper)

3.1.2.11 ชุดอุปกรณ์เหวี่ยงแยกของแข็ง (Centrifuge) (ยี่ห้อ Cole Parmer รุ่น C1201-230V/DW41-230)

3.1.2.12 เตาเผาทรงกระบอกที่มีอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ (Cylindrical furnace with temperature control)

3.2 วิธีการทดลอง

ทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$ ไปโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ ไทรกลีเซอไรด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WZ แบบขั้นตอนเดียวในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ โดยมีรายละเอียด ดังนี้

- 3.2.1 สังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวรองรับ โดยมีขั้นตอนดังนี้
- 3.2.1.1 เครื่องควบแน่น (Condenser)
 - 3.2.1.2 อบกากกาแฟที่อุณหภูมิ 110°C นาน 24 ชั่วโมง
 - 3.2.1.3 ใช้ ZnCl_2 เป็นสารกระตุ้น โดยผสมกับกากกาแฟในอัตราส่วน กากกาแฟ : ZnCl_2 เท่ากับ 1 : 3 โดยน้ำหนัก
 - 3.2.1.4 นำไปคาร์บอนเซชัน ในบรรยากาศของแก๊ส CO_2 และควบคุมอุณหภูมิที่ 600°C นาน 4 ชั่วโมง
 - 3.2.1.5 นำไปแช่กรด HCl นาน 1 ชั่วโมง และล้างด้วยน้ำกลั่นอุณหภูมิประมาณ 80°C จนมีค่า pH ประมาณ 7 ตรวจสอบไอออนของคลอรีนที่เหลือนำด้วยสารละลาย BaCl_2
 - 3.2.1.6 นำไปอบที่อุณหภูมิ 110°C นาน 24 ชั่วโมง
 - 3.2.1.7 เก็บตัวรองรับที่สังเคราะห์ได้ในโถดูดความชื้น (Desicator)
- 3.2.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากกาแฟ ($\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$) โดยใช้ปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (Sulfonation reaction) โดยมีขั้นตอนดังนี้
- 3.2.2.1 นำถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้ผสมกับกรด H_2SO_4 เข้มข้น ในอัตราส่วน 1 g ต่อ 20 mL ใส่ใน Teflon autoclave
 - 3.2.2.2 นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนี้ 140°C , 160°C , 180°C และ 200°C นาน 18 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนี้ $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}140^{\circ}\text{C}$, $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}160^{\circ}\text{C}$, $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}180^{\circ}\text{C}$ และ $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}200^{\circ}\text{C}$
 - 3.2.2.3 แยกตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยการกรอง และล้างด้วยน้ำร้อนอุณหภูมิประมาณ 80°C เพื่อกำจัดไอออนของซัลเฟตที่เหลืออยู่
 - 3.2.2.4 อบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
 - 3.2.2.5 เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้ในโถดูดความชื้น (Desicator)
- 3.2.3 ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับที่สังเคราะห์ได้โดยใช้
- 3.2.3.1 ตรวจสอบความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค X-ray diffraction (XRD)
 - 3.2.3.2 หาค่าองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค CHNS analysis

3.2.3.3 ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิคโดยใช้เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

3.2.3.4 หาพื้นที่ผิว พื้นที่ผิว ขนาดของรูพรุน และการกระจายของขนาดรูพรุน โดยใช้เทคนิคการดูดซับแก๊ส ไนโตรเจน (N_2 adsorption)

3.2.3.5 เทคนิค Ion-Exchange titration เพื่อหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.3.6 ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

3.2.4 ทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้ โดยมีขั้นตอนดังนี้

3.2.4.1 ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้สารตั้งต้นเป็นกรดคาพริลิกและเมทานอล โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ที่อุณหภูมิ 60°C เพื่อให้สารตั้งต้นทั้งหมดอยู่ในวัฏภาคของเหลว ที่ความดันบรรยากาศ (เนื่องจากไม่มีเครื่องปฏิกรณ์ชนิดความดันสูงและอุณหภูมิสูง)

3.2.4.2 เติมกรดคาพริลิกและเมทานอลในอัตราส่วนเชิงโมล 1 : 3 แล้วรอให้อุณหภูมิถึง 60°C ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140°C จับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

3.2.4.3 เก็บตัวอย่างสารทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ ดังนี้ 0, 5, 15, 30, 60 และ 120 นาที เพื่อศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา เช่น ค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริลิก (% Caprylic acid conversion) และผลได้ของเมทิลคาพริเลต (% Methyl caprylate yield) ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลา

3.2.4.4 เปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น AC-CR-SO₃H-160°C, AC-CR-SO₃H-180°C และ AC-CR-SO₃H-200°C แล้วทดสอบความว่องไวตามขั้นตอน 3.2.4.3

3.2.4.5 เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริลิก (% Caprylic acid conversion) และมีอัตราการผันเวียนเริ่มต้น (Initial Turn over frequency, Initial TOF) กับตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริก และ Amberlyst-15 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้ทั่วไปในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ภาวะการเกิดปฏิกิริยาเดียวกัน

3.2.4.6 วิเคราะห์ปริมาณไบโอดีเซลที่ได้จากข้อ 3.2.4.4-3.2.4.5 ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีโดยผลได้ของ MeCp (%) และค่าการเปลี่ยนของ HCp (%) สามารถคำนวณได้จากภาคผนวก ก โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

3.2.4.7 ดูดสารตัวอย่างที่เวลาต่างๆ ใส่ในไมโครทิวบ์ปริมาตร 150 μL เติม 2-propanol ลงในไมโครทิวบ์ปริมาณ 400 μL นำไปแยกตัวเร่งปฏิกิริยา WZ ออกจากสารทำปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องเหวี่ยงแยก

3.2.4.8 นำสารละลายส่วนใสปริมาตร 50 μL ผสมกับสารเมทิลลารีเอท (Methylareate) ซึ่งเป็นสาร internal standard ปริมาตร 150 μL ใส่ในขวดปรับปริมาตรขนาด 5 mL แล้วเติมไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลายปรับปริมาตรให้ได้ 5 mL จากนั้นฉีดสารตัวอย่างเข้าเครื่อง GC ปริมาตร 1 μL วิเคราะห์ปริมาณไบโอดีเซลที่ได้เทียบกับกราฟของสารละลายมาตรฐาน

3.2.4.9 ตั้งค่าการใช้งานเครื่อง GC โดยใช้ Capillary column รุ่น DB-5 จากบริษัท Agilent Technologies Inc ขนาด 0.25 mm ยาว 30 m ซึ่งใช้ Dimethylpolysiloxane หนา 0.25 μm เป็นวัฏภาคนิ่ง (Stationary phase) โดยใช้ดีเทคเตอร์ชนิด FID โดยภาวะในการวิเคราะห์สำหรับการหาปริมาณไบโอดีเซล มีดังนี้

Make Up Gas (He) Pressure	100 kPa
Hydrogen Pressure (for FID)	40 kPa
Air Pressure (for FID)	105 kPa
Detector Temperature (FID)	280°C
Split Ratio	2.4
Injection Port Temperature	250°C
Inject Volume	1 μL
Column Initial Temperature	40°C
Ramp Rate	เพิ่มอุณหภูมิ 10°C / นาที
Zone 1	อุณหภูมิ 40 °C นาน 3 นาที
Zone 2	อุณหภูมิ 180 °C นาน 3 นาที
Zone 3	อุณหภูมิ 290 °C นาน 13 นาที
Column Final Temperature	290°C

3.2.4.10 เตรียมสารละลายมาตรฐานดังนี้ ไทโรคาพิลีน ไดคาพิลีน มอนอคาพิลีน กรดคาพริลิก กลีเซอรอล และเมทิลคาพิเลท (ไบโอดีเซล) ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยละลายในไอโซโพรพานอล ปรับปริมาตรให้ได้ 5 mL จากนั้นนำพื้นที่พีค และความเข้มข้นมาเขียนกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) เพื่อใช้หาปริมาณไบโอดีเซล

3.2.4.11 การวิเคราะห์ปริมาณไบโอดีเซลทราบได้โดยเปรียบเทียบเวลาและพื้นที่ได้กราฟของสารแต่ละชนิดในสารทำปฏิกิริยากับสารมาตรฐาน โดยหาปริมาณไบโอดีเซลจากการนำพื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการประมวลผลของเครื่อง GC เทียบกับกราฟมาตรฐานของไบโอดีเซลแต่ละชนิด



บทที่ 4

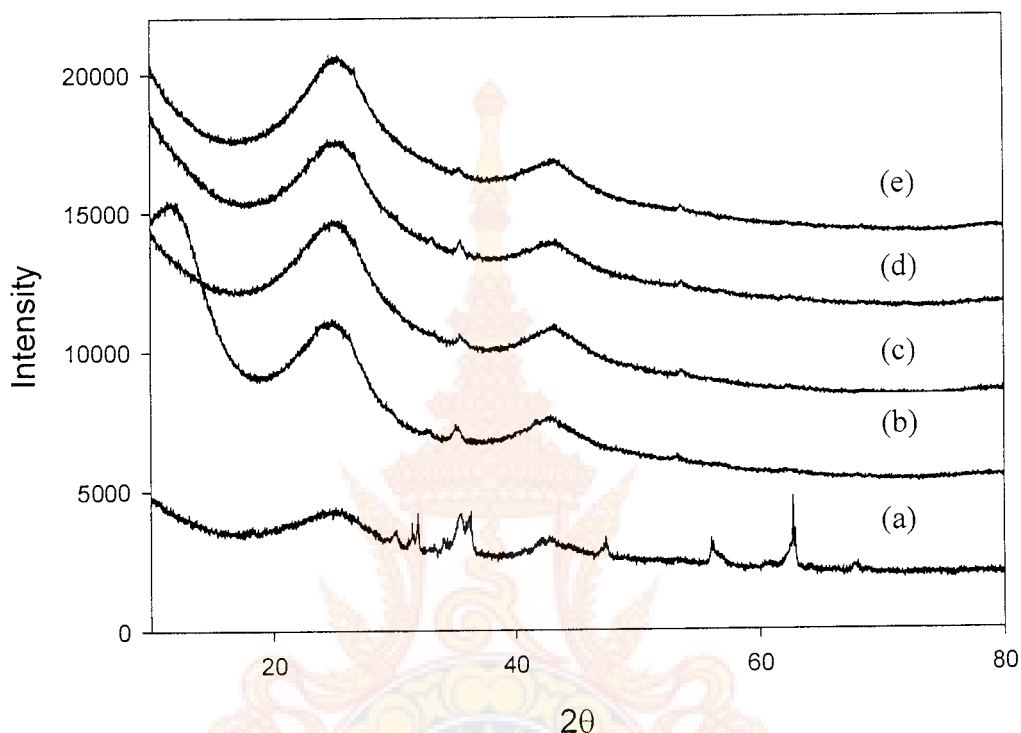
ผลการทดลองและการอภิปรายผล

บทนี้จะกล่าวถึงภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟโดยดูจากคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูง ขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงเมโซพอร์ (Mesopore) ประมาณ 2-50 นาโนเมตร มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง และมีสมบัติไม่ชอบน้ำ นอกจากนี้สิ่งที่สำคัญที่สุดคือมีความเป็นกรดสูง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่สังเคราะห์ได้จึงมีการศึกษาคุณลักษณะดังกล่าวด้วยเทคนิคต่างๆ นอกจากนี้ยังศึกษาปริมาณผลได้ของเมทิลคาพริเลท (MeCp) และค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริลิก (HCp)

4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique, XRD)

การตรวจสอบโดยเทคนิค XRD เพื่อศึกษาความเป็นผลึกของตัวรองรับ AC-CR และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้ รูปที่ 1 พบว่ากระบวนการคาร์บอนีเซชันของตัวรองรับถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิ 600°C ทำให้เกิดกระบวนการดึงน้ำออก (Dehydration) และการแตกออกของพันธะของ -C-O-C- ภายในวัสดุคาร์บอน (กากกาแฟ) ทำให้เกิดการก่อตัวแบบอสัณฐานของแผ่นโพลิไซคลิกอะโรแมติกคาร์บอน (Polycyclic aromatic carbon sheet) จะเห็นได้จากกราฟ XRD ของถ่านกัมมันต์ (รูปที่ 4.1(a)) มีพีกแบน (Broad peak) C(002) ที่ การเลี้ยวเบนของแสงที่ตำแหน่ง $2\theta = 15-30^\circ$ แสดงถึงคาร์บอนแบบอสัณฐานที่เกิดจากการปิดตัวของแผ่นคาร์บอนอะโรแมติกแบบอิสระ สำหรับการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง $2\theta = 40-50^\circ$ แสดงถึงโครงสร้างของกราฟไฟต์ ในระนาบแกน a ระนาบ C (101) (a axis of the graphite structure C (101)) ซึ่งจะพบเป็นพีกขึ้นเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิ 600°C เพียงพอที่จะสามารถทำให้แผ่นคาร์บอนส่วนใหญ่เกิดการคาร์บอนีเซชันสอดคล้องกับงานวิจัยของ Okamura และคณะ [28] ส่วนกราฟการเลี้ยวเบนของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (AC-CR -SO₃H) ที่อุณหภูมิต่างๆ จะพบว่ามีความสูงของพีกมาก และพีกมีลักษณะแคบโดยเฉพาะที่การเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง $2\theta = 40-50^\circ$ แสดงว่าการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันมีแนวโน้มทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR -SO₃H มีความเป็นผลึกสูงขึ้น (Crystal) โดยหมู่ซัลโฟเนต (SO₃H) จะถูกเติมลงในวงอะโรแมติกของแผ่นคาร์บอน [29] ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบแต่อย่างไรก็ตามจะไม่เห็นพีกที่แสดงถึงโครงสร้างของ -SO₃H อาจเป็นเพราะปริมาณ -SO₃H ที่เกิดขึ้นมี

น้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือมีหมู่ $-SO_3H$ ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous structure)

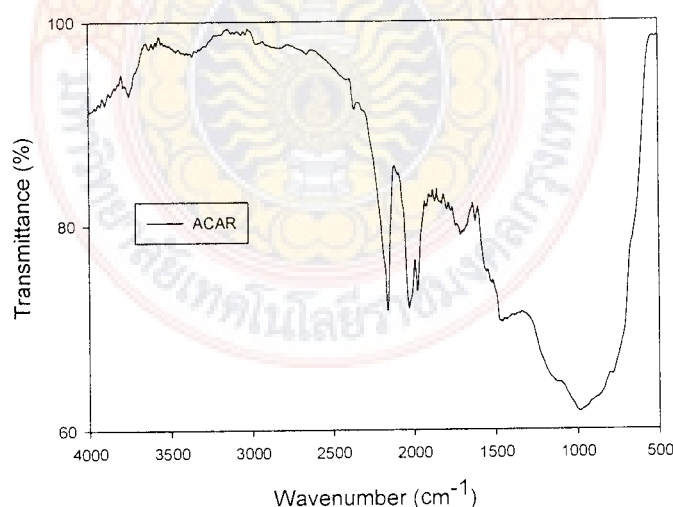


รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140°C (b), AC-CR-SO₃H-160°C (c), AC-CR-SO₃H-180°C (d) และ AC-CR-SO₃H-140°C (e)

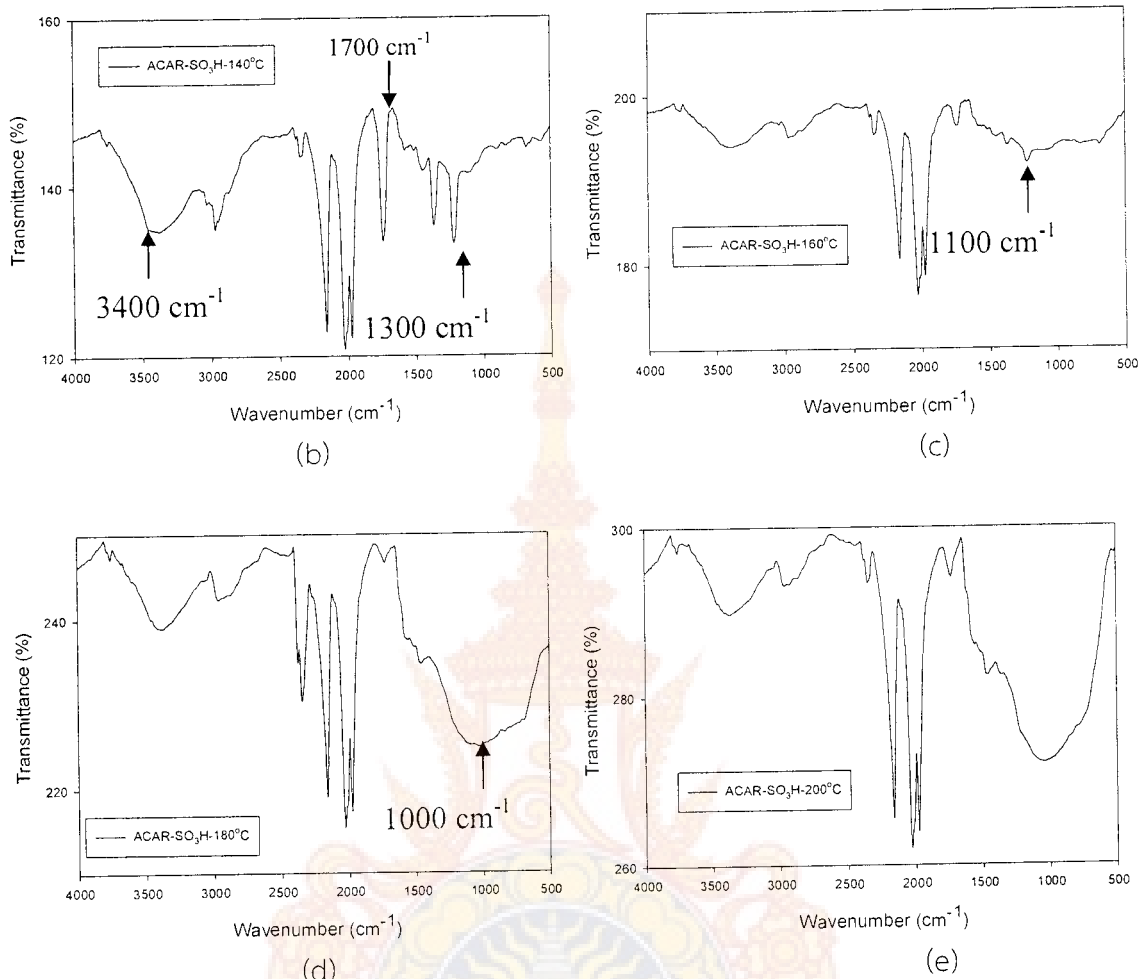
4.2 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

การตรวจสอบโดยเทคนิค FT-IR เพื่อหาหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ของตัวรองรับ AC-CR และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้ พบว่ากระบวนการคาร์บอนเซชันภายใต้บรรยากาศ CO₂ ที่อุณหภูมิ 600°C นาน 4 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์ตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่มีลักษณะไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic properties) ได้ โดยสังเกตจาก FT-IR สเปกตรัม (รูปที่ 4.2.(a)) จะไม่เห็นพีคที่ความ

ยาวคลื่น 3400 cm^{-1} ซึ่งแทนหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (O-H) ที่อาจเกิดจากการดูดซับน้ำ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Boonamnuyvitaya และคณะ [20] หลังจากทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับกรด H_2SO_4 เข้มข้นที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนี้ 140°C (รูปที่ 2.b), 160°C (รูปที่ 4.2(c)), 180°C (รูปที่ 4.2(b) และ 200°C (รูปที่ 4.2(e)) พบว่า ที่ความยาวคลื่นประมาณ 3400 cm^{-1} ซึ่งแทน Stretching mode ของ O-H ที่เกิดจาก $-\text{COOH}$ และ Phenolic OH ส่วนที่ความยาวคลื่นประมาณ 1700 cm^{-1} แทนหมู่ฟังก์ชัน $\text{C}=\text{O}$ ของหมู่ $-\text{COOH}$ และ ที่ตำแหน่ง 1600 และ 1300 cm^{-1} แทนหมู่ฟังก์ชัน $\text{C}=\text{C}$ ของวงแหวนพอลิอะโรแมติก ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR $-\text{SO}_3\text{H}$ - 140°C สำหรับหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนตของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR $-\text{SO}_3\text{H}$ จะพบที่ตำแหน่งประมาณ 1000 cm^{-1} เป็น $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ Symmetric SO_2 Stretching แบบสมมาตร และตำแหน่งที่ 1100 cm^{-1} เป็นการสั่นของ $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ Asymmetric SO_2 Stretching แบบไม่สมมาตร [30] ซึ่งแสดงว่ามีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนต (SO_3H) เกิดขึ้นหลังจากทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันที่ทุกอุณหภูมิ นอกจากนี้ยังพบว่า FT-IR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR $-\text{SO}_3\text{H}$ - 160°C , AC-CR $-\text{SO}_3\text{H}$ - 180°C และ AC-CR $-\text{SO}_3\text{H}$ - 200°C ไม่แตกต่าง ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR $-\text{SO}_3\text{H}$ - 140°C จะเห็นตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอก-ซิลิกและซัลโฟเนตที่ชัดเจน ซึ่งผลจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR เป็นการยืนยันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดมีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนตที่เกิดพันธะกับตัวรองรับ AC-CR อยู่จริง ซึ่งแสดงถึงความเป็นกรดแบบบรอนสเตด (Brønsted acid) จากหมู่ซัลโฟเนตของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความเป็นกรดที่เกิดจากหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกและฟีนอลิกอีกด้วย



(a)



รูปที่ 4.2 สเปกตราที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140°C (b), AC-CR-SO₃H-160°C (c), AC-CR-SO₃H-180°C (d) และ AC-CR-SO₃H-140°C (e)

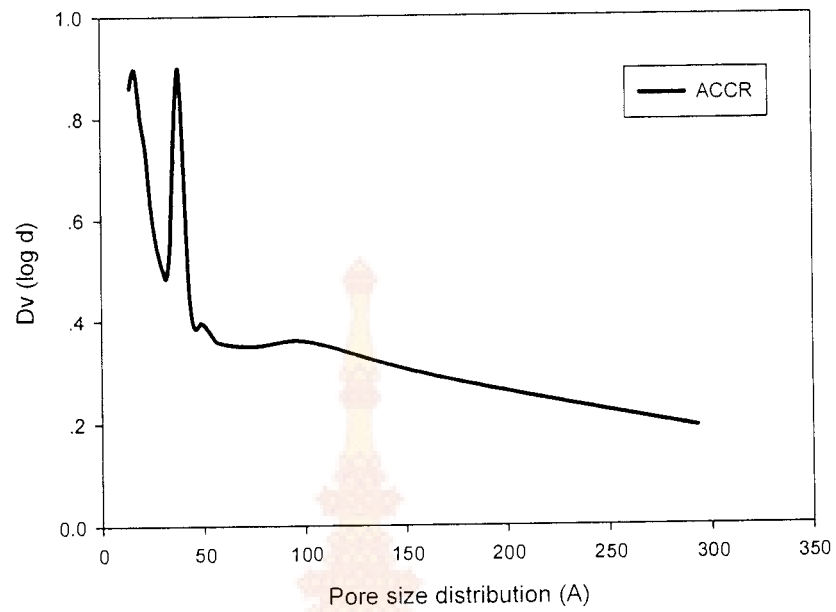
4.3 เทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (N₂ Adsorption)

การตรวจสอบโดยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน เพื่อหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ปริมาตรรูพรุน (Pore volume) และขนาดรูพรุน (Pore size) ของตัวรองรับ AC-CR และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าตัวรองรับ AC-CR ให้พื้นที่ผิวจำเพาะ 955 m²/g แสดงว่ากระบวนการบอโนซ์เซชันภายใต้บรรยากาศ CO₂ ที่อุณหภูมิ 600°C โดยใช้ ZnCl₂ เป็นสารกระตุ้นสามารถสังเคราะห์ตัวรองรับ AC-CR ที่มีพื้นที่ผิวสูง และมีรูพรุน

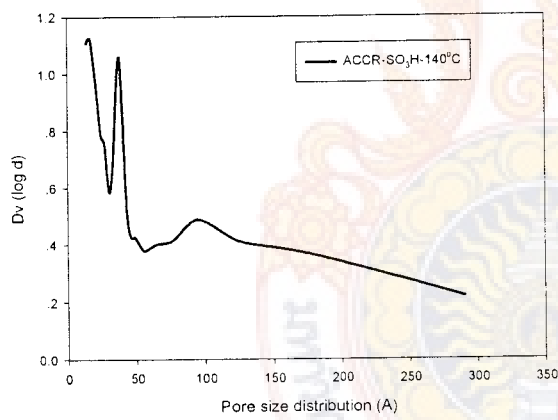
ขนาด 3.4 nm ซึ่งเป็นชนิด Meso-porous material เหมาะสำหรับการเป็นตัวรองรับที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซล และเมื่อสังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนยังไม่คงเปลี่ยนแปลง แสดงว่ากระบวนการคาร์บอนไนซ์เซชันของตัวรองรับใช้อุณหภูมิสูงเพียงพอ (มากกว่า 500°C) ที่จะเพิ่มจำนวนพันธะ C-C ในคาร์บอนแลททิก (Carbon lattice) ซึ่งป้องกันการ Collapse ของรูพรุนระหว่างกระบวนการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yu และคณะ [31] และ Kitano และคณะ [32] รูปที่ 4.3 (a-e) แสดงการกระจายขนาดรูพรุนของตัวรองรับ AC-CR และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าส่วนใหญ่จะมีขนาดรูพรุนเป็น Meso-porous แต่เมื่อเปรียบเทียบตัวรองรับ AC-CR และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H จะมีขนาดรูพรุนที่เป็น Macro-porous ด้วย ซึ่งรูพรุนขนาด Macro-porous น่าจะเกิดขึ้นในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

ตารางที่ 4.1 สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (AC-CR) และตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (AC-CR-SO₃H) ที่อุณหภูมิต่างๆ

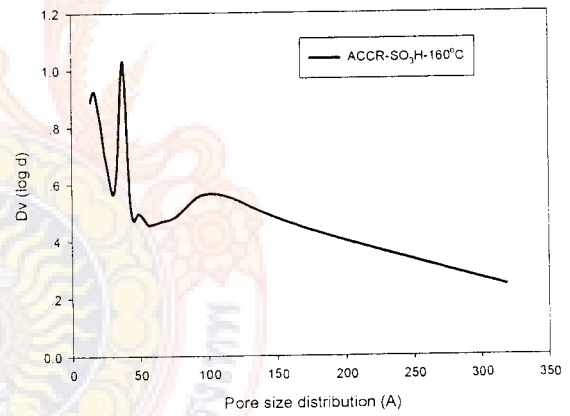
Catalyst	Specific surface area (m ² /g)	Pore size diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
AC-CR	955	3.4	0.8315
AC-CR-SO ₃ H-140°C	1,218	3.35	1.022
AC-CR-SO ₃ H-160°C	1,065	3.79	1.010
AC-CR-SO ₃ H-180°C	992	3.64	0.9035
AC-CR-SO ₃ H-200°C	1,091	3.51	0.9584



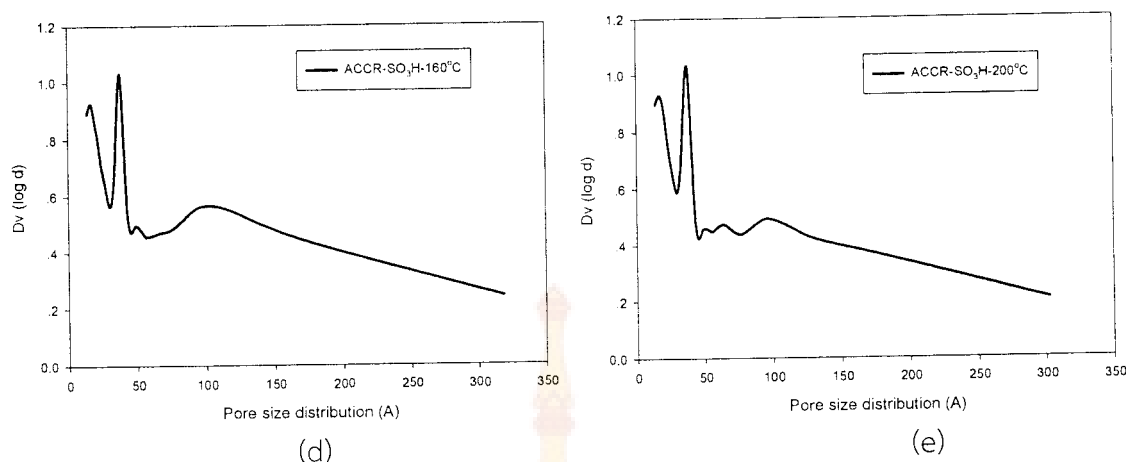
(a)



(b)



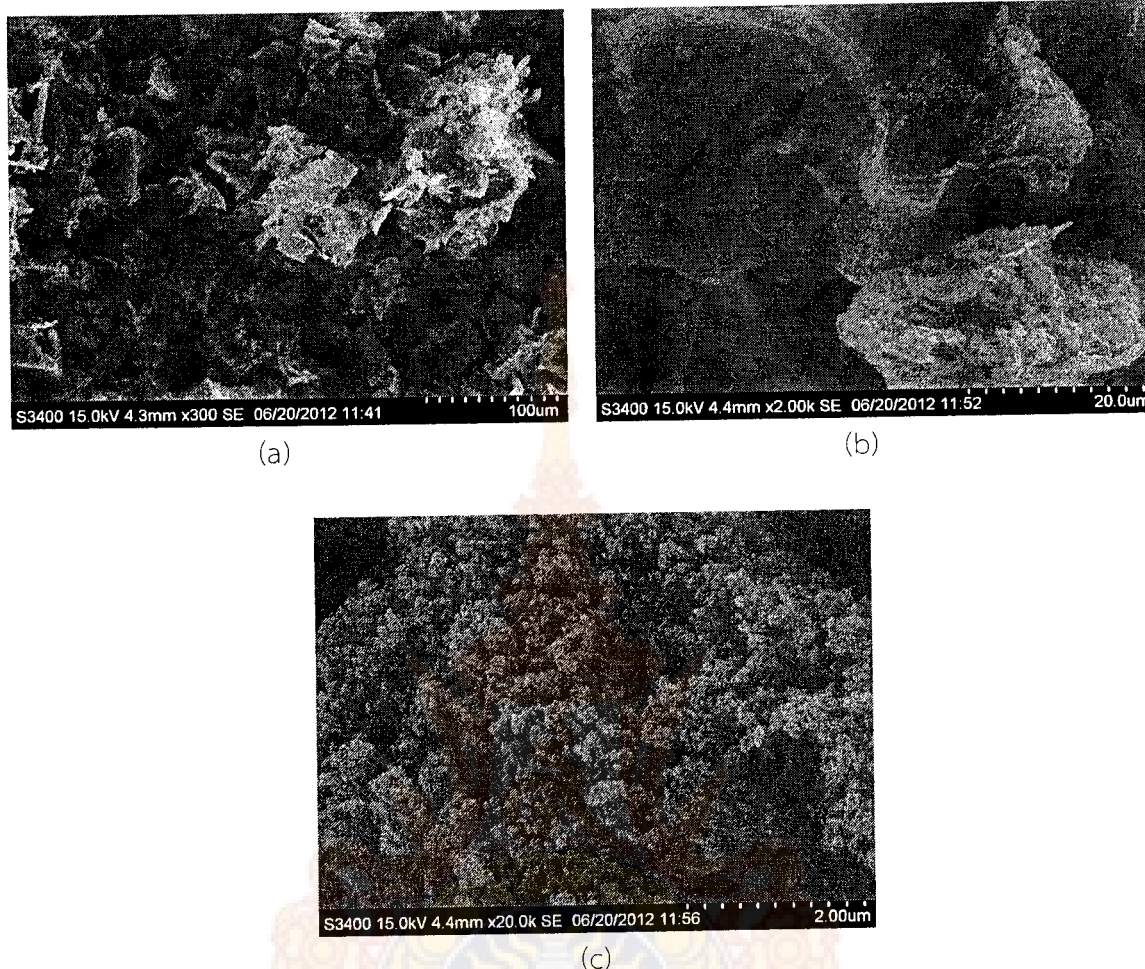
(c)



รูปที่ 4.3 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140°C (b), AC-CR-SO₃H-160°C (c), AC-CR-SO₃H-180°C (d) และ AC-CR-SO₃H-140°C (e)

4.4 เทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

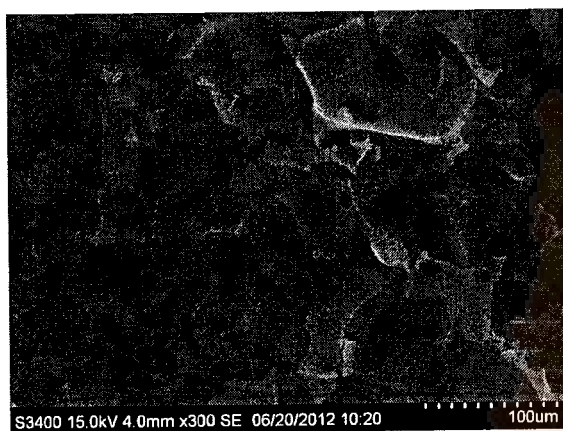
การใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อตรวจสอบลักษณะของพื้นผิว (Morphology) ของอนุภาคและสามารถใช้ประมาณขนาดของอนุภาคตัวรองรับถ่านกัมมันต์และตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ได้ ในการวิเคราะห์ SEM จะต้องสุ่มบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างน้อย 3 จุด เพื่อให้เป็นตัวแทนลักษณะพื้นผิวของตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จริง



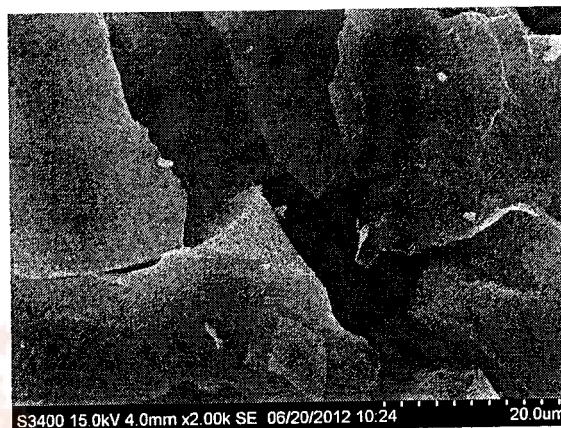
รูปที่ 4.4 ภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (AC-CR) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ

รูปที่ 4.4 เป็นภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (AC-CR) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ พบว่าตัวรองรับถ่านกัมมันต์กระจายตัวโดยมีขนาดอนุภาคในช่วง 10 – 100 μm โดยขนาดอนุภาคที่ใหญ่อาจเกิดจากการรวมตัวเป็นกลุ่มที่อุณหภูมิสูง (Agglomeration) เมื่อใช้กำลังขยายที่เพิ่มขึ้นประมาณ 15,000 เท่า พบว่าตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟมีลักษณะพื้นผิวเป็นรูพรุนสูงเนื่องจากในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟจะใช้การไพโรไล-

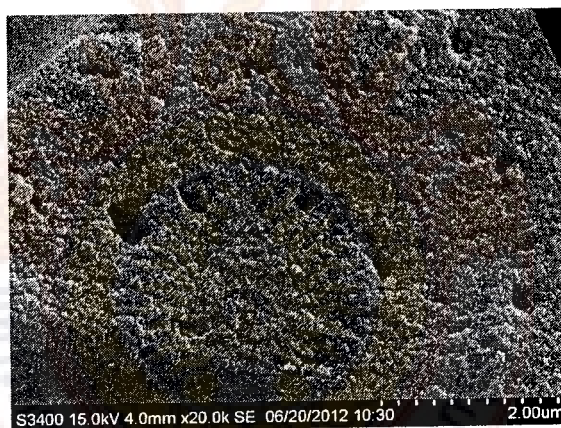
ซิสที่อุณหภูมิ 600°C ในบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และผ่านการกระตุ้นด้วย ZnCl_2 ซึ่งจะไปทำให้เกิดรูพรุนจำนวนมากบริเวณพื้นผิวของกากกาแฟ ซึ่งสอดคล้องกับการหาขนาดของพื้นที่ผิวของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟโดยใช้สมการ BET



(a)

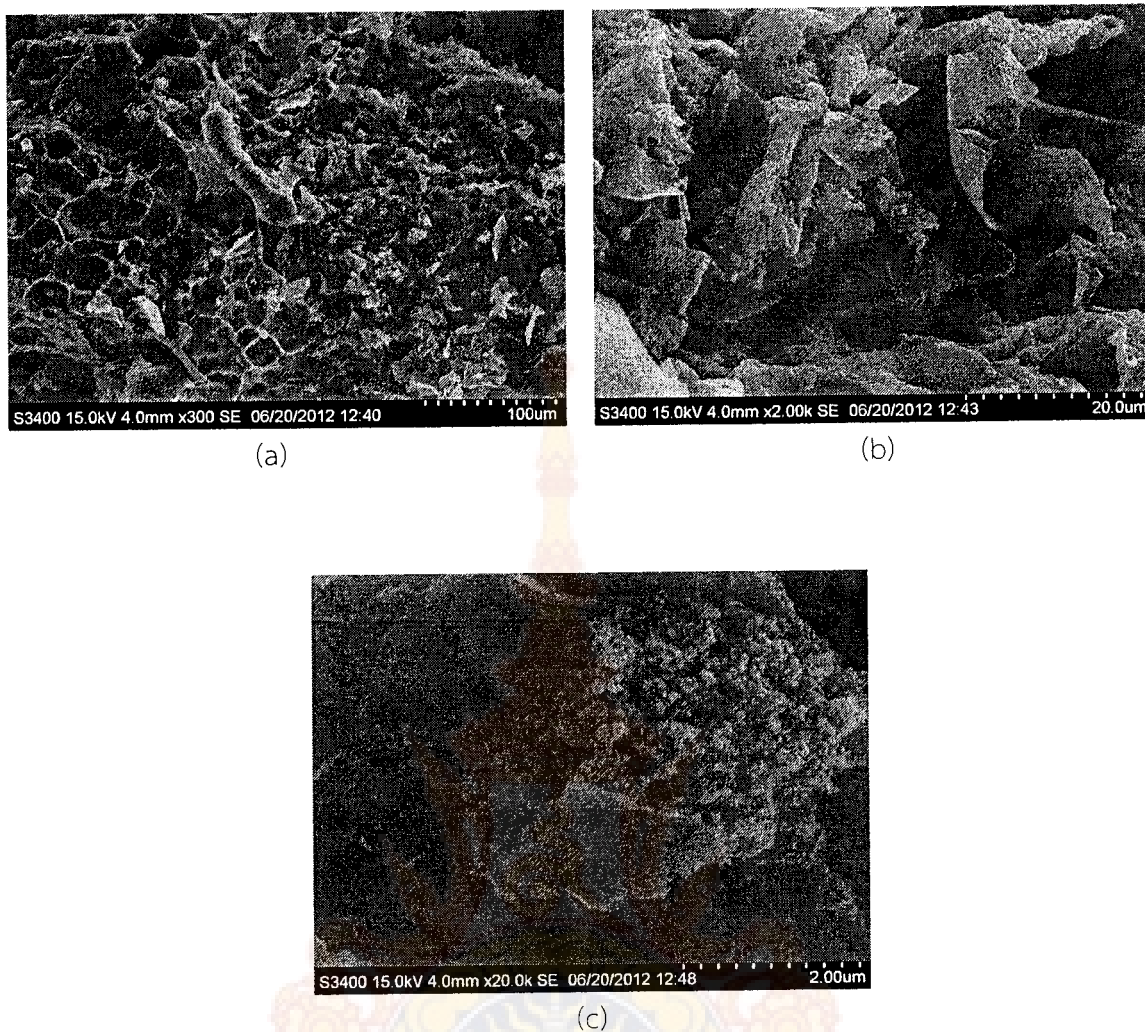


(b)

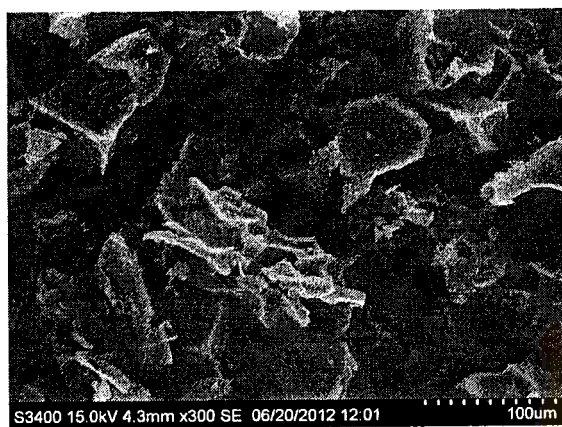


(c)

รูปที่ 4.5 ภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 140°C (AC-CR-SO₃H- 140°C) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ



รูปที่ 4.6 ภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 160°C ($\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$ - 160°C) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ



(a)

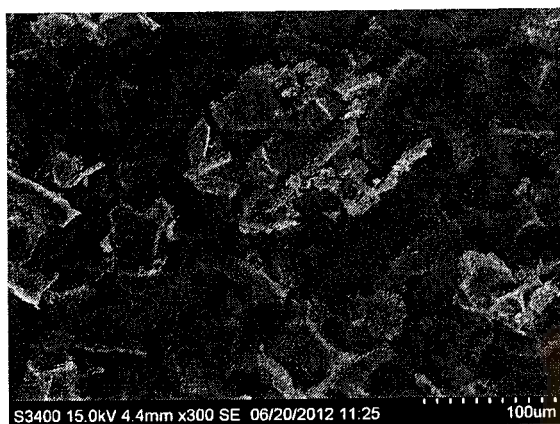


(b)

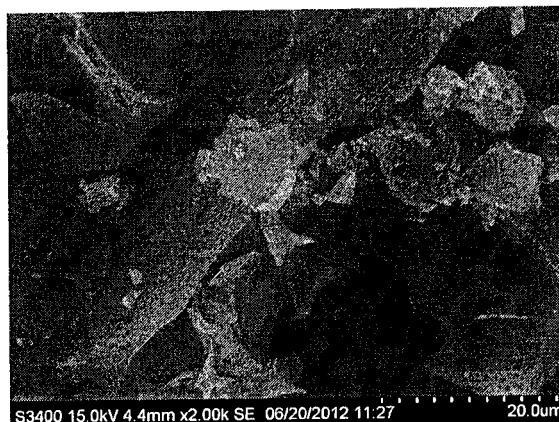


(c)

รูปที่ 4.7 ภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 180°C ($\text{AC-CR-SO}_3\text{H-180}^{\circ}\text{C}$) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 4.8 ภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 200°C (AC-CR-SO₃H- 200°C) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ

จากรูป 4.5 ถึง 4.8 เป็นภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่ (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 140°C , 160°C , 180°C และ 200°C ตามลำดับ พบว่าการเติมหมู่ซัลโฟเนตโดยใช้ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของกรด H₂SO₄ ที่อุณหภูมิต่างๆ จะทำให้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีความเป็นผลึกและมีรูพรุนมากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวรองรับถ่านกัมมันต์ โดยมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 50 – 100 μm

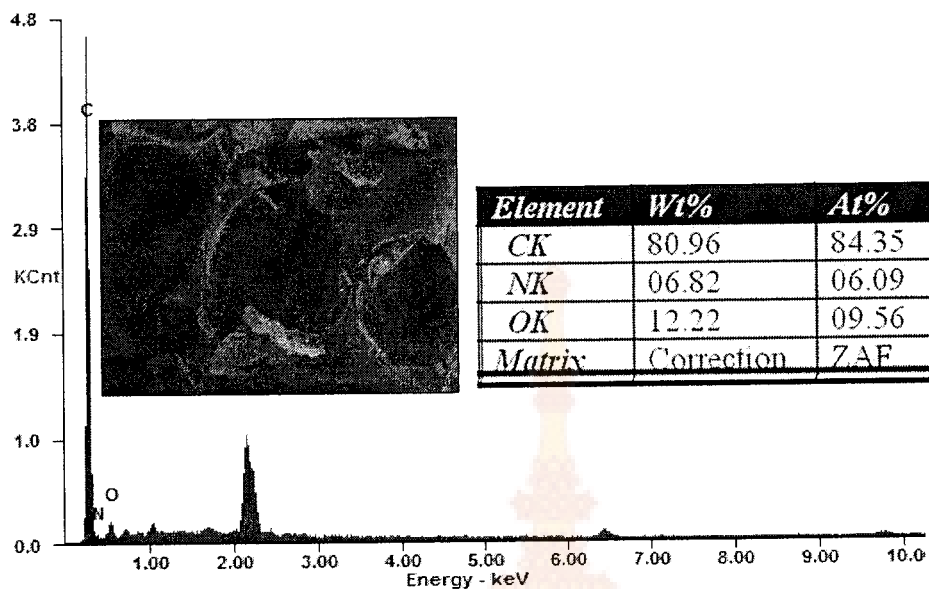
เนื่องมาจากปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของกรด H_2SO_4 ทำให้เกิดการเรียงตัวที่เป็นระเบียบของอนุภาคและมีความเป็นรูพรุนมากขึ้น สำหรับผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพบว่าอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันสูงขึ้น มีแนวโน้มจะทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์มีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นจะเห็นเป็นลักษณะแบบแผ่นกราฟีนที่เป็นระเบียบมากขึ้น ซึ่งความเป็นผลึกจะมีแนวโน้มสวนทางกับความเป็นรูพรุน โดยสังเกตได้จากภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า

4.4.1 เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)

ปริมาณซัลเฟอร์เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระเนื่องจากซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบของหมู่ซัลโฟเนต (SO_3H) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไว ดังนั้นจึงต้องมีการตรวจสอบปริมาณซัลเฟอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$ ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ และศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณซัลเฟอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย โดยในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) เพื่อหาปริมาณธาตุต่างๆ บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$ ประกอบด้วยธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์

C:\student\Aj neung\ac.spc 20-Jun-2012 10:44:26
Coax service test 2011-11-30

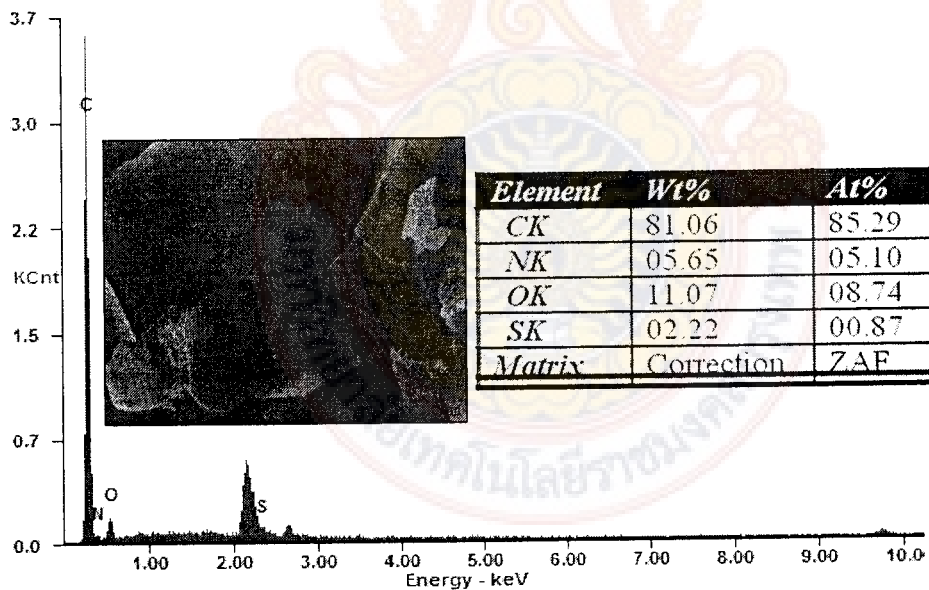
LSecs : 49



รูปที่ 4.9 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซิลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (AC-CR) กำลังขยาย 5

C:\student\Aj neung\140c.spc 20-Jun-2012 10:33:06
Coax service test 2011-11-30

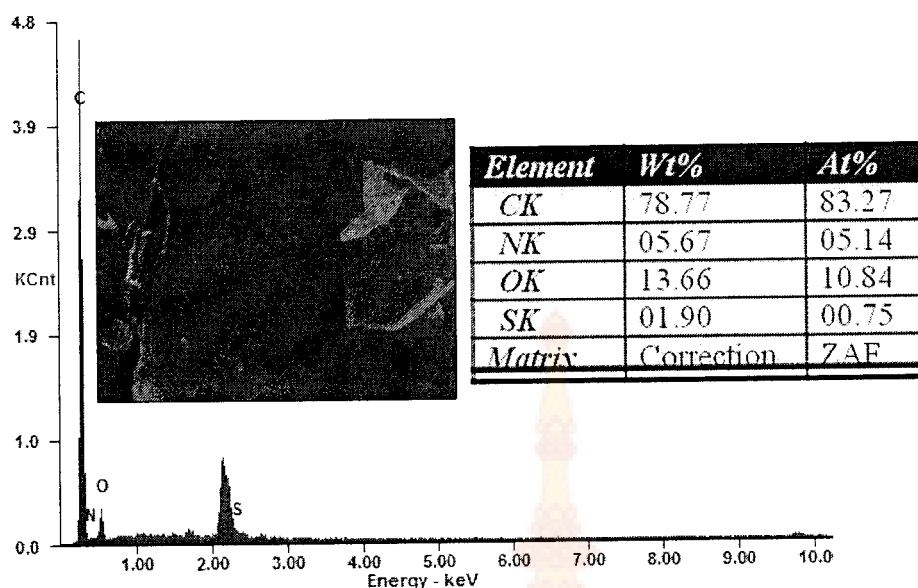
LSecs : 40



รูปที่ 4.10 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซิลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซิลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 140°C (AC-CR-SO₃H-140°C) ที่กำลังขยาย 10 µm

C:\student\Aj neung\160c.spc 20-Jun-2012 10:25:38
Coax service test 2011-11-30

L Secs : 40

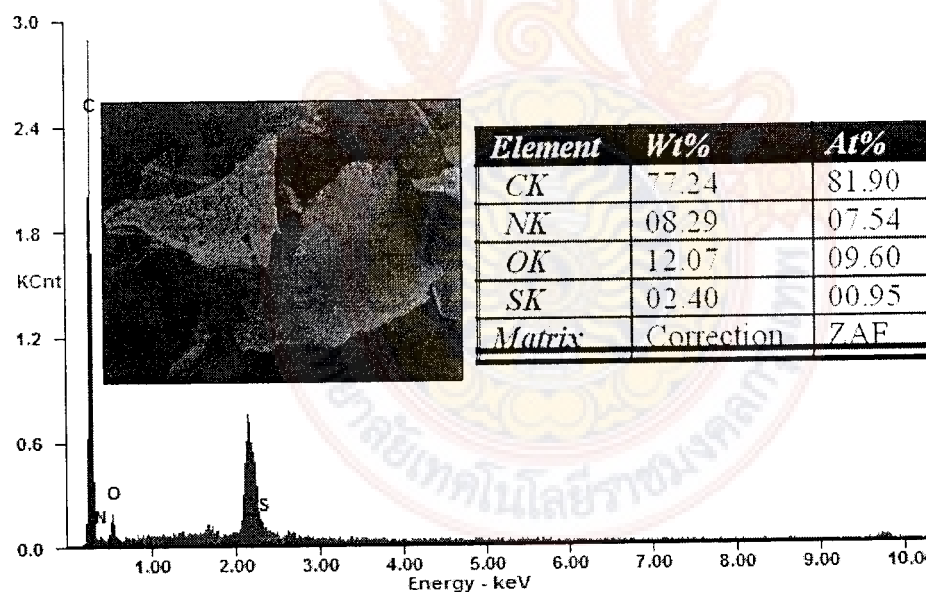


รูปที่ 4.11 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่าน

กัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 160°C (AC-CR-SO₃H- 160°C) ที่กำลังขยาย 10 μm

C:\student\Aj neung\180c.spc 20-Jun-2012 10:40:49
Coax service test 2011-11-30

L Secs : 40

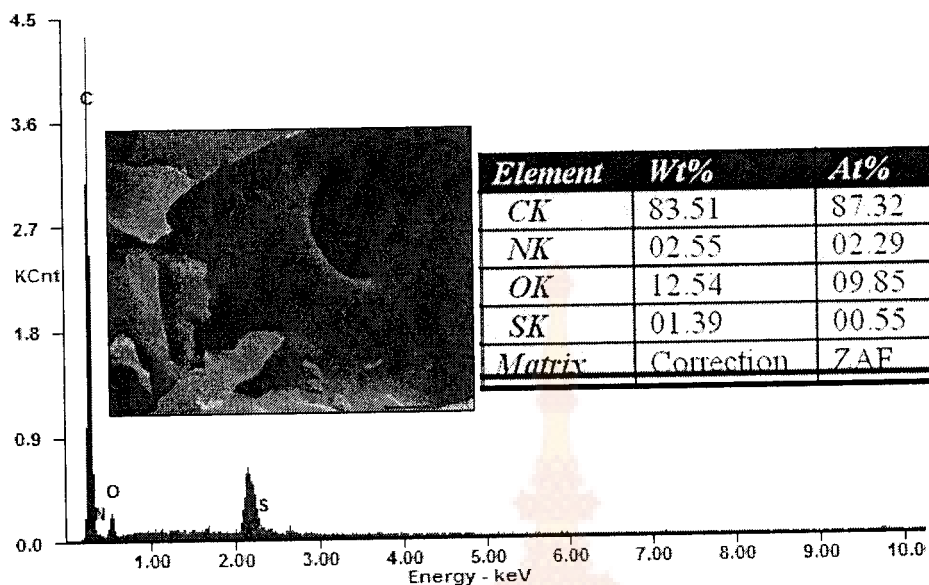


รูปที่ 4.12 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่าน

กัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 180°C (AC-CR-SO₃H- 180°C) ที่กำลังขยาย 10 μm

C:\student\Aj neung\200c.spc 20-Jun-2012 10:48:22
Coax service test 2011-11-30

LSecs : 40



รูปที่ 4.13 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 200°C (AC-CR-SO₃H- 200°C) ที่กำลังขยาย 10 μm

จากการตรวจสอบองค์ประกอบธาตุโดยใช้แผนภาพของเทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ (EDX mapping) โดยการวัดค่าที่บริเวณต่างๆ ของตัวรองรับ (รูปที่ 4.9) และตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 4.10–4.13) พบว่ามีปริมาณองค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์เปลี่ยนไปเล็กน้อยเท่านั้น (น้อยกว่า 0.1%) แสดงว่าตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกันมาก (Homogeneous composition) โดยจุดที่มีการวิเคราะห์อ้างอิงจากวิธี ZAF (Z=atomic weight, A=adsorption และ F=fluorescence)

4.4.2 เทคนิคการแลกเปลี่ยนประจุโดยการไทเทรต (Ion Exchange Titration)

เป็นเทคนิคที่ใช้หาปริมาณของกรดหรือความหนาแน่นกรดรวม (Total acid site density) โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งไปแลกเปลี่ยนประจุกับสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ที่รู้ความเข้มข้น

และปริมาตรที่แน่นอน จากนั้นนำสารละลายที่ได้จากการแลกเปลี่ยนประจุมาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่รู้ความเข้มข้นที่แน่นอน ทำให้ทราบปริมาณกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.2 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

Catalyst	Specific surface area (m ² /g)	SO ₃ H acid site density (mmol/g cat) ^a	Total acid site density (mmol/g cat) ^b
AC-CR	955	NA	0.003
AC-CR-SO ₃ H-140°C	1,218	0.66	1.011
AC-CR-SO ₃ H-160°C	1,065	0.57	0.993
AC-CR-SO ₃ H-180°C	992	0.72	0.931
AC-CR-SO ₃ H-200°C	1,091	0.451	0.989
Amberlyst-15 ^c	45	4.6	4.6
H ₂ SO ₄ ^d	-	20.4	20.4

ที่มา: ^a calculation based on EDS result

^b Ion exchange titration

^c Xiao-Yan Liu, H. et al. [33]

^d Janaun J. and N. Ellis. [34]

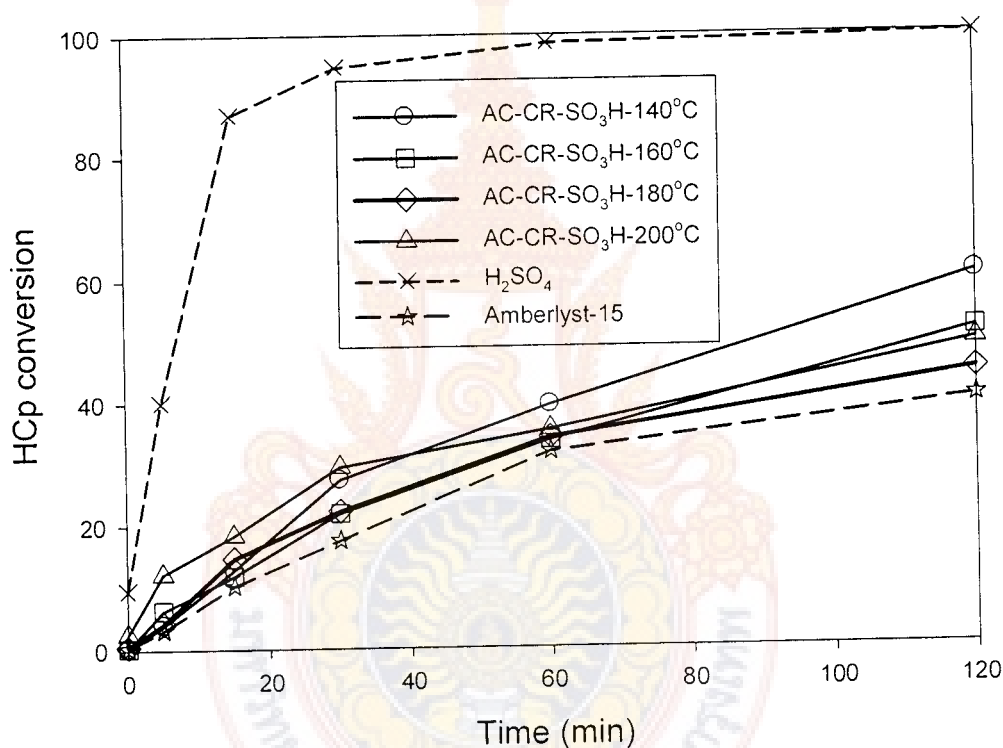
จากตารางที่ 4.2 ค่าความหนาแน่นกรดเฉพาะของหมู่ SO₃H ซึ่งเป็นกรดแบบบรอนสเตดได้จากการนำตัวรองรับถ่านกัมมันต์ไปทำปฏิกิริยากับกรด H₂SO₄ ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่คำนวณได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-180°C จะให้ค่ามากที่สุดเท่ากับ 0.72 mmol/g.cat แต่อย่างไรก็ตามค่าความหนาแน่นรวมของกรดเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140°C มีค่ามากที่สุดเท่ากับ 1.011 mmol/g.cat เนื่องมาจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H อาจมาจากหมู่ของฟีนอลิก (Phenolic -OH) และคาร์บอกซิลิก (Carboxylic -COOH) ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสอดคล้องกับงานของ Aldana-Perez และคณะ [29] เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้จะมีความหนาแน่นกรดรวมมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแนฟฟิออน เอ็นอาร์ 50 (Nafio NR50) แต่มีความหนาแน่นกรดรวมน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจากซิลโฟเนตจากถ่านกัมมันต์ในงานวิจัยของ Xiao-Yan Liu [33] เนื่องจากความหนาแน่นกรด

เริ่มต้นของตัวรองรับที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีค่าน้อยกว่าค่าความหนาแน่นกรดของ Xiao-Yan Liu ประมาณ 10 เท่า และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอร์ลิส-15 (Amberlyst-15) และกรด H_2SO_4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความเป็นกรดน้อยกว่าประมาณ 4 เท่า และ 20 เท่า ตามลำดับ

2.1 ศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่สังเคราะห์ได้

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญปฏิกิริยาหนึ่งในการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นไบโอดีเซล เป็นการบำบัดน้ำมันหรือไขมันเบื้องต้น ก่อนนำไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$ ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริลิกที่อุณหภูมิ 60°C โดยใช้อัตราส่วนเชิงโมลของกรดคาพริลิกต่อเมทานอลเท่ากับ 1 ต่อ 3 และตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง 5% โดยน้ำหนักของกรดคาพริลิก จากรูปที่ 4.14 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}140^\circ\text{C}$ สามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริลิกได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}160^\circ\text{C}$, $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}180^\circ\text{C}$ และ $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}200^\circ\text{C}$ โดยให้ค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริลิก 60.5% ที่ 2 ชั่วโมง การที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}140^\circ\text{C}$ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิอื่น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}140^\circ\text{C}$ มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงสุดเท่ากับ $1,218 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $1.022 \text{ cm}^3/\text{g}$ ตามลำดับ ซึ่งแนวโน้มของความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนดังตารางที่ 4.3 แต่อย่างไรก็ตามปัจจัยที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันคือค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งยังอยู่ในระหว่างการดำเนินการ และเมื่อเปรียบเทียบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเรซินที่มีหมู่ซัลโฟเนตเหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ทั้งหมด ($\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}140^\circ\text{C}$, $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}160^\circ\text{C}$, $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}180^\circ\text{C}$ และ $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}200^\circ\text{C}$) จะได้ค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริลิกที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 แต่เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ (กรด H_2SO_4) จะให้ค่าความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันน้อยกว่าอาจเป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยากรด H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นกรดสูงสุด ประมาณ $20.4 \text{ mmol H}^+/\text{g}$ และเมื่อเปรียบเทียบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาในรูปของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (Initial rate of reaction) ซึ่งหาได้จากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่ค่าการเปลี่ยนน้อยกว่า 10% พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ให้ค่าอัตรา

การเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นไม่แตกต่างกันนัก (ประมาณ 15%) แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จะให้ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 ประมาณ 30% ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Geng และคณะ [35] ที่สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ph-SO}_3\text{H}$ บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาด Mesopore ทำให้สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการใช้เร่งปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซล (ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์)



รูปที่ 4.14 การเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60°C ของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ กับตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 และตัวเร่งปฏิกิริยากรด H₂SO₄

ตารางที่ 4.3 เปรียบเทียบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

Catalyst	HCp conversion (%) at 2h	Initial rate (mmol/L-min)	Initial rate (mmol/ g.cat-min)	Initial TOF (min ⁻¹)*
AC-CR-SO ₃ H-140°C	60.5	8.50	0.330	0.326
AC-CR-SO ₃ H-160°C	51.6	7.40	0.287	0.289
AC-CR-SO ₃ H-180°C	44.8	9.62	0.373	0.401
AC-CR-SO ₃ H-200°C	49.6	9.99	0.387	0.326
Amberlyst-15	40.3	6.72	0.261	0.0567
H ₂ SO ₄	99.9	50.93	19.77	0.969

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้มีคุณลักษณะตามเป็นไปตามคุณลักษณะที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลสำหรับสารตั้งต้นที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง คือมีพื้นที่ผิวสูงในช่วง 992 – 1,218 m²/g ขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงเมโซพอร์ (Mesopore) ประมาณ 2-50 นาโนเมตร และมีสมบัติไม่ชอบน้ำจากผลการตรวจสอบโดยใช้เทคนิค FT-IR นอกจากนี้สิ่งที่สำคัญที่สุดคือมีความเป็นกรดสูง

5.1.2 สำหรับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริกที่อุณหภูมิ 60°C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีกว่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอร์ส-15 โดยให้ค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริกที่ 2 ชั่วโมง ในช่วง 44.8 – 60.5% แต่เมื่อเปรียบเทียบความว่องไวกับการใช้กรด H₂SO₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้จะให้ความว่องไว เนื่องจากมีปริมาณความหนาแน่นกรดน้อยกว่าประมาณ 20 เท่า แต่อย่างไรก็ตามการนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไปใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแทนการใช้กรด H₂SO₄ ยังมีข้อได้เปรียบมากกว่าคือสามารถแยกออกจากสารปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ได้ง่ายโดยไม่ต้องใช้น้ำในปริมาณสูงเพื่อล้างผลิตภัณฑ์

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H กลับมาใช้ใหม่ และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H เพื่อนำไปสู่การพัฒนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทดแทน

5.2.2 ศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H เพื่อนำไปสู่การพัฒนาในระดับนำร่องต่อไป

บรรณานุกรม

- [1] กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี กรมวิทยาศาสตร์บริการ สำนักหอสมุดและศูนย์สารสนเทศวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. 2553. “เทคโนโลยีและกระบวนการผลิตไบโอดีเซล” เข้าถึงได้จาก: <http://www.siwet.dss.go.th/repack/fulltext/IR13.pdf>. (วันที่สืบค้น 3 กุมภาพันธ์ 2554)
- [2] Lotero E., J.G. Goodwin Jr., D. Bruce, K. Suwannakarn, Y. Liu and D.E. Lopez. 2006. "The Catalysis of Biodiesel Synthesis" **Royal Chemistry Society Publishing**. 19: 41-81.
- [3] Lotero E., Y.J. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce and J.G. Goodwin Jr. 2005. "Synthesis of biodiesel via acid catalysis" **Industrial and Engineering Chemistry Research**. 44: 5353-5363.
- [4] Miao X., R. Li and H. Yao. 2009. “Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production” **Energy Conversion and Management**. 50(10): 2680-2684.
- [5] Helwani Z., M.R. Othman, N. Aziz, J. Kim and W.J.N. Fernando. 2009. “Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review” **Applied Catalysis A: General**. 363(1-2): 1-10.
- [6] Ramos M.J.s., A. Casas, L. Rodriguez, R Romero and A. Perez. 2008. “Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies” **Applied Catalysis A: General**. 346(1-2): 79-85.

- [7] Shu Q., Y. Bolun, Y. Hong, Q. Song and Z. Gangli. 2007. "Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La^{3+} " **Catalysis Communications**. 8(12): 2159-2165.
- [8] Chen X.-R., Y.-H. Ju and C.-Y. Mou. 2007. "Direct Synthesis of Mesoporous Sulfated Silica-Zirconia Catalysts with High Catalytic Activity for Biodiesel via Esterification" **The Journal of Physical Chemistry**. 111(50): 18731-18737.
- [9] Lopez D.E., J.G. Goodwin Jr. and D.A. Bruce. 2007. "Transesterification of triacetin with methanol on Nafion (R) acid resins" **Journal of Catalysis**. 245(2): 381-391.
- [10] Ngaosuwan K., E. Lotero, K. Suwannakarn, J.G. Goodwin Jr. and P. Praserthdam. 2009. "Hydrolysis of Triglycerides Using Solid Acid Catalysts" **Industrial Engineering Chemistry Research**. (48): 4757-4767.
- [11] Suwannakarn K., E. Lotero, K. Ngaosuwan, J.G. Goodwin Jr. 2009. "Simultaneous Free Fatty Acid Esterification and Triglyceride Transesterification Using a Solid Acid Catalyst with in Situ Removal of Water and Unreacted Methanol" **Industrial Engineering Chemistry Research**. (48): 2810-2818.
- [12] Furuta S., H. Matsushashi and K. Arata. 2004. "Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure" **Catalysis Communications**. 5(12): 721-723.
- [13] Suwannakarn K., E. Lotero, J. G. Goodwin Jr. and C. Lu "Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides" **Journal of Catalysis**. 255(2): 279-286.

- [14] Melero J.A., J. Iglesias and G. Morales. 2009. "Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges" **Green Chemistry**. 11(9): 1285-1308.
- [15] Ngaosuwan K., X. Mo, J. G. Goodwin Jr. and P. Praserttham. 2010. "Reaction Kinetics and Mechanisms for Hydrolysis and Transesterification of Triglycerides on Tungstated Zirconia" **Topics in Catalysis**. 53(11): 783-794.
- [16] จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. 2547. การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- [17] สมชัย อัครทิวา. 2546. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์ท็อป.
- [18] ศิตา เบ็ญจพรกุลพงศ์. 2548. การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบวิวิธพันธุ์ของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว. งานวิจัยวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต. คณะวิทยาศาสตร์. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [19] Gervajio C.G. and F. Shahidi (Ed.). 2005. "Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil" **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6th ed (pp.1-56). New York : Wiley-Interscience.
- [20] Boonamnuyvitaya V., C. Chaiya and W. Tanthapanichakoon. 2004. "The Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Residue" **Journal of Chemical Engineering of Japan**. 37: 1504-1512.
- [21] Lam M., K. Lee and A. Mohamed. 2010. "Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review" **Biotechnology Advances**. (28)4: 500–518.

- [22] Lopez D.E., J.G. Goodwin Jr., D.A. Bruce and E. Lotero. 2005. "Transesterification of Triacetin with Methanol on Solid acid and Base Catalysts" **Applied Catalysis A: General**. (245): 97–105.
- [23] Petchmala A., N. Laosiripojana, B. Jongsomjit, M. Goto, J. Panpranot, O. Mekasuwandumrong and A. Shotipruk. 2010. "Transesterification of Plam Oil and Esterification of Plam Fatty acid in Near- and Super-Critical Methanol With $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ Catalysts" **Fuel**. 89(6): 2387-2392.
- [24] Mo X., D.E. Lopez, K. Suwannakarn, Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr. and C. Lu. 2008. "Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts" **Journal of catalysis**. 254: 332-338
- [25] Iranpoor N., H. firouzabadi and S. Farahi. 2007. "Sulfonated charcoal as a mild and efficient catalyst for asterification and trans-esterification reactions" **Journal of Sulfur Chemistry**. 28: 581-587.
- [26] Dehkhoda M.A. and N.Fllis. 2012. "Biochar-based catalyst for simultaneous reaction of esterification and transesterification" **Catalysis Today**. (In press)
- [27] Shu Q., J. Gao, Z. Nawaz, Y. Liao, D. Wang and J. Wang. 2010. "Synthesis of Biodiesel from Waste Vegetable Oil with Large Amounts of Free Fatty Acid Using a Carbon-Based Solid Acid Catalyst" **Applied Energy**. (87)8: 2589-2596.
- [28] Okamura M., A. Takagaki, M. Toda, J.N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara and S. Hayashi. 2006. "Acid-Catalyzed Reactions on Flexible Polycyclic Aromatic Carbon in Amorphous Carbon" **Chemistry of Materials**. 18: 3039-3045.

- [29] Aldana-Perez A., L. Lartundo-Rojas, R. Gomez and M.E. Nino-Gomez. 2012. "Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid" **Fuel**, (100): 128–138
- [30] Mar W.W. and E. Somsook. 2012. "Sulfonic-Functionalized Carbon Catalyst for Esterification of High Free Fatty Acid" **Procedia Engineering**. 32: 212-218.
- [31] Yu J.T., A.M. Dehkhoda and N. Ellis. 2011. "Development of Biochar-based Catalyst for Transesterification of Canola Oil" **Energy & Fuels**. 25: 337-344.
- [32] Kitano M., K. Arai, A. Kodama, T. Kousaka, K. Nakajima, S. Hayashi and M. Hara. 2009. "Preparation of a Sulfonated Porous Carbon Catalyst with High Specific Surface Area" **Catalysis Letters**. 131: 242-249.
- [33] Xiao-Yan L., H. Miao, M. Hai-Long, Z. Zeng-Qiang, G. Jin-Ming, Z. Yu-Lei, H. Xiao-Jin and G. Xiang-Yun. 2010. "Preparation of a Carbon-Based Solid Acid Catalyst by Sulfonating Activated Carbon in a Chemical Reduction Process" **Molecules**. 15: 7188-7196.
- [34] Janaun J. and N. Ellis. 2011. "Role of silicatemplate in the preparation of sulfonatedmesoporouscarboncatalysts" **Applied Catalysis A: General**. 394: 25-31.
- [35] Geng L., G. Yu, Y. Wang and Y. Zhu. 2012. "Ph-SO₃H-modified mesoporous carbon as an efficient catalyst for the esterification of oleic acid" **Applied Catalysis A: General**. 427-428: 137-144.

ภาคผนวก

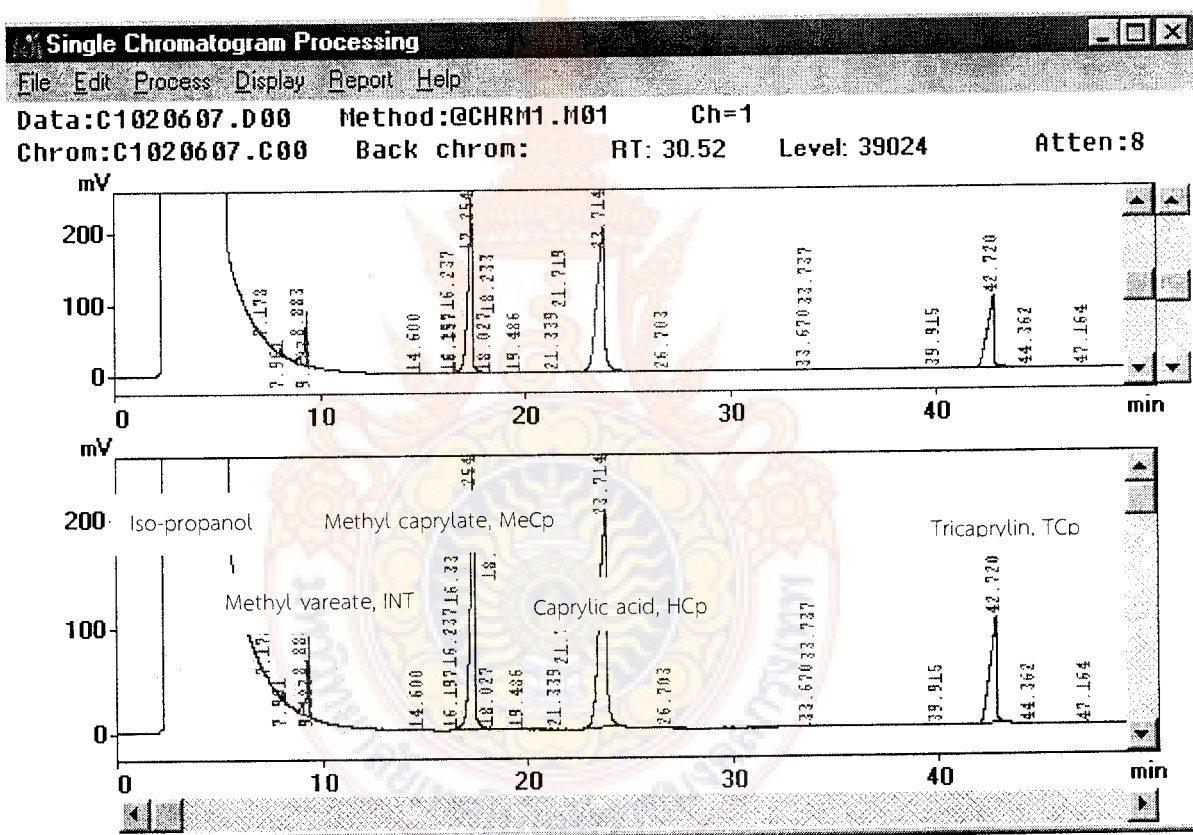


ภาคผนวก ก

การคำนวณความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

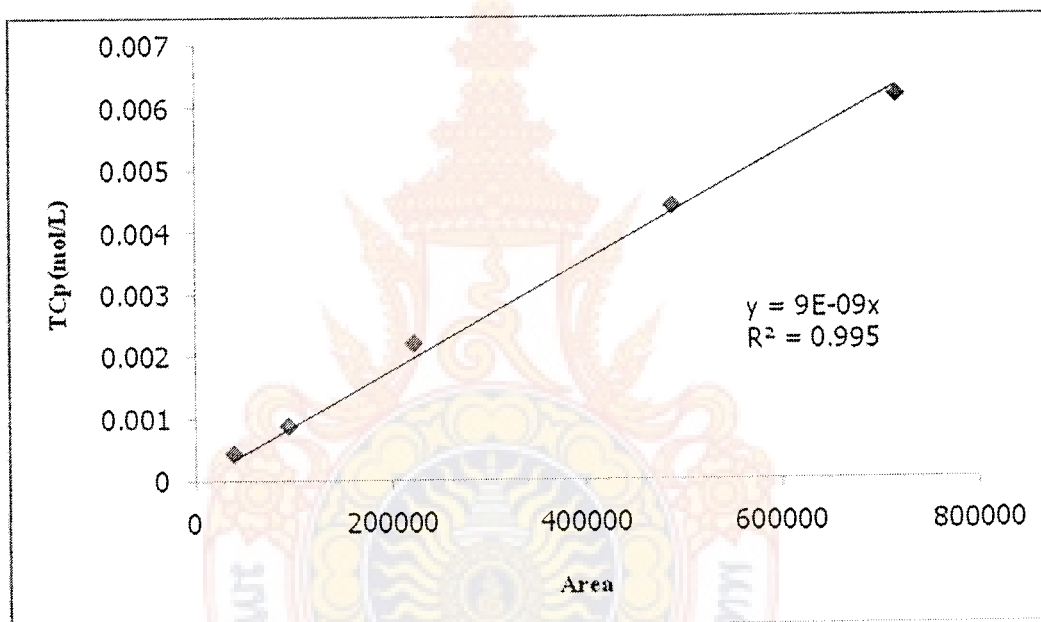
ก. 1 การคำนวณหาค่าการเปลี่ยนของ HCp (% HCp conversion)

ตัวอย่างการคำนวณหาค่า HCp conversion (%) ที่ 120 นาที คำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ โดยกราฟและข้อมูลที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ มีดังนี้

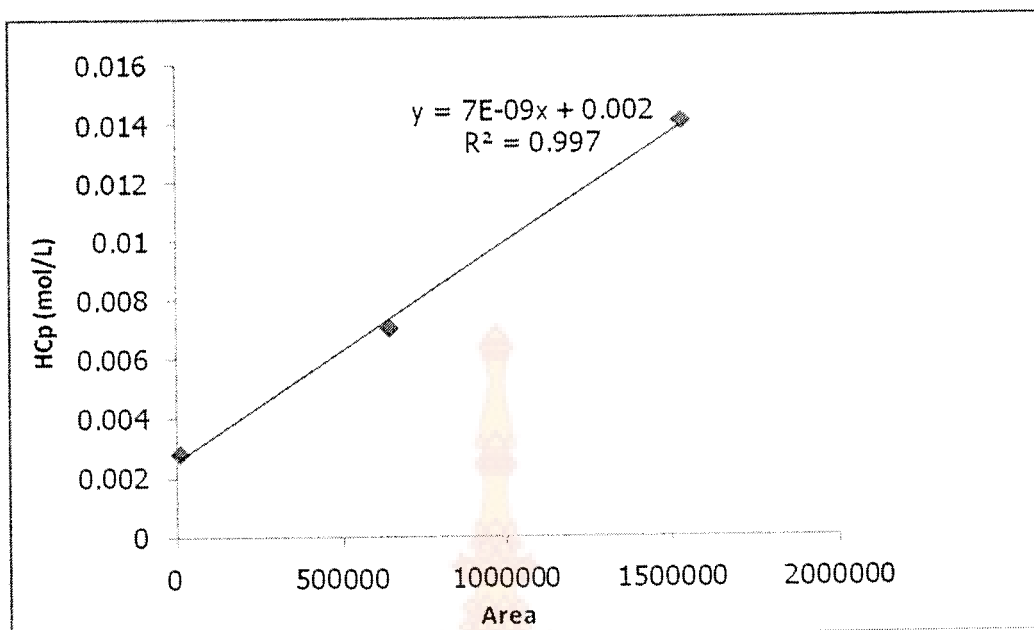


รูปที่ ก.1 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ TCp และกรดไขมันอิสระ HCp

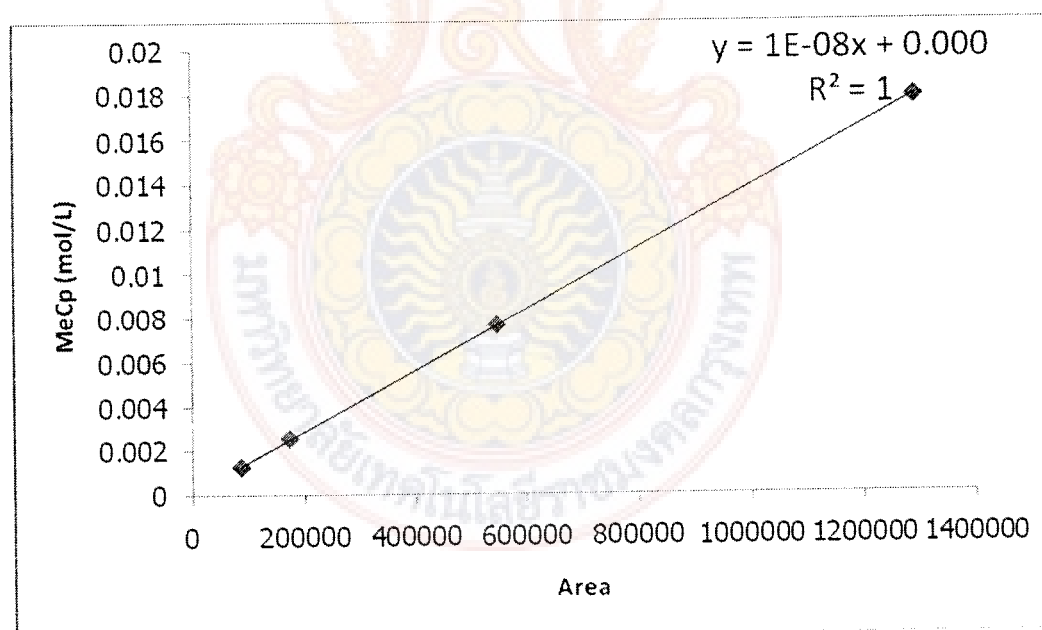
รูปที่ ก.1 เป็นโครมาโทแกรมของที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของ TCp ประกอบไปด้วย (1) ไอโซ-โพรพานอลเป็นตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสารทำปฏิกิริยาซึ่งเป็นสารตัวแรกในโครมาโทแกรมปรากฏที่ retention time เท่ากับ 2.543 นาที (2) เมทิลวาลิเอทเป็นสารอินเทอร์นอลสแตนดาร์ด (Internal standard) ใช้ในการอ้างอิงปริมาณสารต่างๆ ที่อยู่ในปฏิกิริยาโดยจะมีปริมาณคงที่ในโครมาโทแกรมของสารทุกๆ ตัวอย่าง ปรากฏที่ retention time เท่ากับ 8.853 นาที (3) เมทิลคาพริเลท (MeCp) เป็นผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของ HCp ปรากฏที่ retention time เท่ากับ 15.209 นาที (4) กรดคาพริลิก (HCp) เป็นสารตั้งต้นกรดไขมันอิสระปรากฏที่ retention time เท่ากับ 23.714 นาที โดยในการวิเคราะห์ปริมาณจะใช้วิธีการทำกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ในการหาปริมาณสารต่างๆ ที่อยู่ในปฏิกิริยาดังรูป ก.2 - 4



รูปที่ ก.2 กราฟมาตรฐานของ TCp



รูปที่ ก.3 กราฟมาตรฐานของ HCp



รูปที่ ก.4 กราฟมาตรฐานของ MeCp

ตารางที่ ก.1 พื้นที่ใต้กราฟของโครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของ
ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ที่ 120 นาที

sample	retention time (min)	Area (หน่วย)
INT	8.923	77780
MeCp	15.08	140800
HCp	23.174	3567

หมายเหตุ INT คือ Internal standard (Methyl valeate)
 MeCp คือ Methyl caprylate
 HCp คือ Caprylic acid

หาค่าการเปลี่ยนของ HCp (%) ที่ 120 นาที

หาค่า INT_{arg} จาก INT ที่เวลา 0 5 15 30 60 90 และ 120 นาที ดังนี้

$$INT_{avg} = \frac{75966 + 86769 + 63744 + 64386 + 74740 + 66016 + 77780}{7}$$

$$= 63675.125$$

หาค่า Corrected area ของ Sample ตัวอย่างเช่นค่า Corrected area ของ MeCp ดังนี้

Area INT ที่ 120 นาที 77780 Area INT_{arg} 63675.125
 Area MeCp ที่ 120 นาที 140800 Corrected Area MeCp

$$\frac{140800 \times 63675.125}{77780} = 115266.88$$

หาความเข้มข้น

$$\text{จาก } C_1V_1 = C_2V_2$$

$$\text{และ } C_2V_3 = C_3V_4$$

โดยที่ C_1 = ความเข้มข้นในเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

$$V_1 = 50 \mu\text{L/min}$$

C_2 = ความเข้มข้นใน Micro-centrifuge tube (MC)

$$V_2 = 5 \times 10^3 \mu\text{L/min}$$

$$V_3 = 0.15 \mu\text{L/min}$$

C_3 = ความเข้มข้นในสารทำปฏิกิริยา (Reaction mixture, RM)

$$V_4 = 0.55 \mu\text{L/min}$$

ตัวอย่างการหาความเข้มข้นที่ 120 นาที

$$C_1 = \text{mol/L ในเครื่อง}$$

$$0.001447521 \times 50 = C_2 \times 5 \times 10^3$$

$$C_2 = (0.001447521 \times 50) \div 5 \times 10^3$$

$$= 0.144752143 \text{ mol/L}$$

หา C_3

$$0.144752143 \times 0.15 = C_3 \times 0.55$$

$$C_3 = (0.144752143 \times 0.15) \div 0.55$$

$$= 0.530757856 \text{ mol/L}$$

หาค่า % HCp conversion ที่ 120 นาที

จากความเข้มข้นของ Sample ของแต่ละตัวจะได้ความเข้มข้นรวม (ความเข้มข้น HCp ที่เวลาใดๆ, $[\text{HCp}]_0$) คือ 0.63766256 mol/L

$$\frac{[\text{HCp}]_0 - [\text{HCp}]_{120}}{[\text{HCp}]_0} \times 100\%$$

$$\% \text{ HCp} = \frac{0.63766256 - 0.47688152}{0.63766256} \times 100 = 25.2141251$$

ก.2 หาค่า % MeCp yield ที่ 120 นาที

$$\% \text{ MeCp} = \frac{[\text{MeCp}]}{\text{HC}_{\text{po}}} \times 100\%$$

$$\% \text{ MeCp} = \frac{[0.16078104]}{[0.63766256]} \times 100 = 25.2141251$$



ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ข.1 โครมาโทกราฟี (Chromatography)

โครมาโทกราฟี อาศัยสมบัติ 2 ประการคือ สารต่างชนิดกันมีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายได้ต่างกัน และสารต่างชนิดกันมีความสามารถในการถูกดูดซับด้วยตัวดูดซับได้ต่างกัน

โครมาโทกราฟี เป็นเทคนิคในการแยกสารผสม วิธีการนี้จะมีเฟส 2 เฟส คือ เฟสอยู่กับที่ (Stationary phase) กับเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) โดยที่สารในเฟสอยู่กับที่จะทำหน้าที่ดูดซับ (Adsorb) สารผสมด้วยแรงไฟฟ้าสถิตย์ สารที่ใช้ทำเฟสอยู่กับที่จึงมีลักษณะเป็นผงละเอียดมีพื้นที่ผิวมาก เช่น อลูมินา (Alumina, Al_2O_3) ซิลิกาเจล (Silica gel, SiO_2) หรืออาจจะใช้วัสดุที่สามารถดูดซับได้ดี เช่น ขอสก กระดาษ ซึ่งสารที่ทำหน้าที่ดูดซับในเฟสอยู่กับที่ เช่น น้ำ ส่วนเฟสเคลื่อนที่จะทำหน้าที่ชะ (Elute) เอาสารผสมออกจากเฟสอยู่กับที่ให้เคลื่อนที่ไปด้วย การจะเคลื่อนที่ได้มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับแรงดึงดูดระหว่างสารในสารผสมกับตัวดูดซับในเฟสอยู่กับที่ ดังนั้นสารที่ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่จึงได้แก่ กลุ่มตัวทำละลาย เช่น ปิโตรเลียมอีเทอร์ เฮกเซน คลอโรฟอร์ม เบนซีน ฯลฯ การทำโครมาโทกราฟีสามารถทำได้หลายวิธีซึ่งจะแตกต่างกันที่เฟสอยู่กับที่ว่าจะอยู่ในลักษณะใด เช่น

ข.1.1 โครมาโทกราฟีสามารถแบ่งได้หลายชนิด ดังนี้

ข.1.1.1 โครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ (Column chromatography) ทำได้โดยการบรรจุสารที่เป็นเฟสอยู่กับที่ เช่น อลูมินาหรือซิลิกาเจลไว้ในคอลัมน์ แล้วเทสารผสมที่เป็นสารละลายของเหลวลงสู่คอลัมน์ สารผสมจะผ่านคอลัมน์ช้าๆ โดยตัวทำละลายซึ่งเป็นเฟสเคลื่อนที่เป็นตัวพาไป สารในเฟสอยู่กับที่ที่จะดูดซับสารในสารผสมไว้ส่วนประกอบใดของสารผสมที่ถูกดูดซับได้ดีจะเคลื่อนที่ช้า ส่วนที่ถูกดูดซับไม่ดีจะเคลื่อนที่ได้เร็ว ทำให้สารผสมเกิดการแยกจากกันได้

ข.1.1.2 โครมาโทกราฟีแบบชั้นบาง (Thin layer chromatography) เป็นโครมาโทกราฟีแบบระนาบ (Plane chromatography) โดยทำเฟสอยู่กับที่ให้มีลักษณะเป็นครีมนั้น แล้วเคลือบบนแผ่นกระจกให้ความหนาของการเคลือบเท่ากันตลอดแล้วนำไปอบให้แห้ง หยดสารละลายของสารผสมที่ต้องการแยกบนแผ่นที่เคลือบเฟสอยู่กับที่นั้นไว้ แล้วนำไปจุ่มในภาชนะที่บรรจุตัวทำละลายที่เป็นเฟสเคลื่อนที่ โดยให้ระดับของตัวทำละลายอยู่ต่ำกว่าระดับของจุดที่หยดสารผสม ตัวทำละลายจะซึมไปตามเฟสอยู่กับที่ด้วยการซึมตามรูเล็กเหมือนกับน้ำที่ซึมไปในกระดาษหรือผ้า เมื่อซึมถึงจุดที่หยดสารผสมไว้ ตัวทำละลายจะชะเอาองค์ประกอบในสารผสมนั้นไปด้วยอัตราเร็วที่ต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาพมีขั้ว

(Polarity) ของสารที่เป็นองค์ประกอบกับสารที่เป็นตัวทำละลาย ถ้าตัวทำละลายเป็นโมเลกุลมีขั้ว (Polar molecules) จะชะเอาองค์ประกอบที่มีขั้วในสารผสมไปได้เร็ว ส่วนองค์ประกอบที่ไม่มีขั้วในสารผสมจะถูกชะพาไปได้ช้า ซึ่งจะทำให้เกิดการแยกขององค์ประกอบในสารผสมแยกออกจากกัน

ข.1.1.3 โครมาโทกราฟีแบบกระดาษ (Paper chromatography) เป็นโครมาโทกราฟีแบบระนาบอีกแบบหนึ่ง มีวิธีการและหลักการเหมือนกับโครมาโทกราฟีแบบชั้นบาง แตกต่างกันในเฟสอยู่กับที่ใช้กระดาษที่สามารถดูดซับได้แทนกระจกที่เคลือบด้วยซิลิกาเจล

ข.1.1.4 โครมาโทกราฟีแบบแก๊ส (Gas chromatography) ใช้สำหรับแยกสารผสมที่เป็นแก๊ส โดยมีเฟสเคลื่อนที่เป็นแก๊สและไม่ทำปฏิกิริยากับสารผสม เช่น ฮีเลียม จะทำหน้าที่เป็นตัวพา (Carrier) สารผสม ส่วนเฟสอยู่กับที่อาจจะเป็นของแข็งหรือของเหลวที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ เมื่อทั้งตัวพาและสารผสมเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์นี้ เฟสอยู่กับที่ในคอลัมน์จะดึงดูดด้วยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตตามความเป็นขั้วของสารกับโมเลกุลในสารผสมทำให้องค์ประกอบในสารผสมถูกพาไปด้วยอัตราเร็วที่ต่างกันทำให้เกิดการแยก

ปัจจุบันเทคนิคของโครมาโทกราฟีได้ถูกพัฒนาให้สามารถทำงานได้รวดเร็ว และใช้แยกสารตัวอย่างได้ครั้งละหลายสารตัวอย่าง เช่น Gas-Liquid Chromatography (GLC), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) เป็นต้น

ข.2 หลักเกณฑ์ในการเลือกตัวทำละลายและตัวดูดซับ และ Internal standard

สิ่งสำคัญที่ต้องพิจารณาในการเลือกใช้ เทคนิคนี้ คือ

ข.2.1 การเลือกตัวทำละลายและตัวดูดซับ

ข.2.1.1 ตัวทำละลายและสารที่ต้องการแยกจะต้องมีการละลายไม่เท่ากัน

ข.2.1.2 ควรเลือกตัวดูดซับที่มีการดูดซับสารได้ไม่เท่ากัน

ข.2.1.3 ถ้าต้องการแยกสารที่ผสมกันหลายชนิด อาจต้องใช้ตัวทำละลายหลายชนิดหรือใช้ตัวทำละลายผสม

ข.2.1.4 ตัวทำละลายที่นิยมใช้ ได้แก่ เฮกเซน ไโซโคลเฮกเซน เบนซีน อะซีโตน คลอโรฟอร์ม เอทานอล

ข.2.1.5 ตัวดูดซับที่นิยมใช้ ได้แก่ อะลูมินาเจล (Al_2O_3) ซิลิกาเจล (SiO_2)

ข.2.2 การเลือก Internal standard

ข.2.2.1 สารที่จะใช้ Internal standard จะต้องเป็นสารที่ไม่เป็นองค์ประกอบ หรือมีอยู่ในสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์

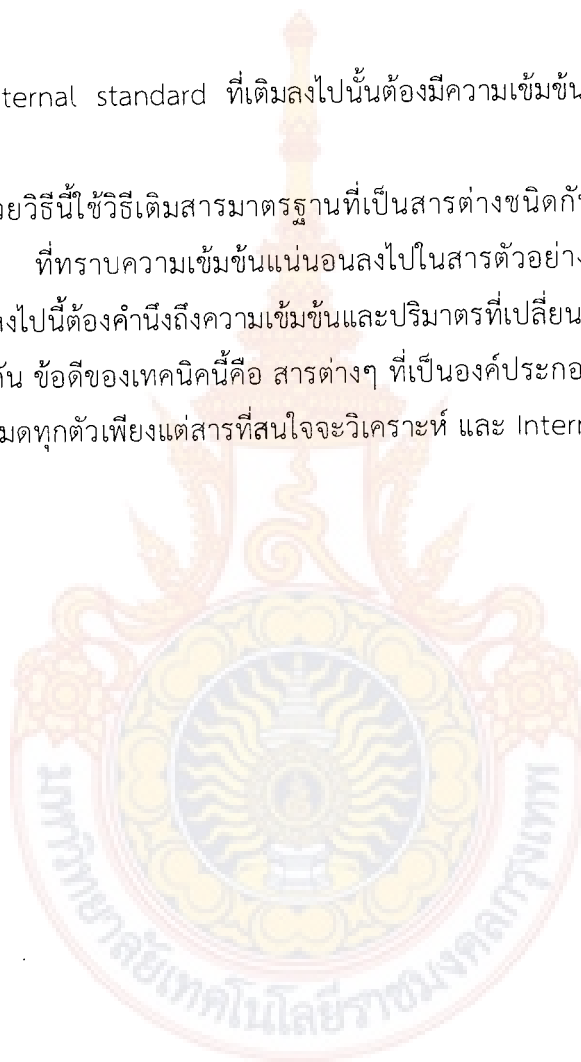
ข.2.2.2 สารที่เป็น Internal standard จะต้องแยกออกจากสารตัวอย่างได้ อย่างสมบูรณ์

ข.2.2.3 Internal standard ต้องเป็นสารบริสุทธิ์

ข.2.2.4 Internal standard ต้องเป็นสารที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารต่างๆที่เป็นองค์ประกอบของสารตัวอย่างนั้น

ข.2.5 Internal standard ที่เติมลงไปนั้นต้องมีความเข้มข้นใกล้เคียงกับสารที่ต้องการหาปริมาณ

การวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้ใช้วิธีเติมสารมาตรฐานที่เป็นสารต่างชนิดกันกับสารตัวอย่าง ซึ่งเรียกว่า Internal standard ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนลงไปในการตัวอย่างเพื่อใช้เปรียบเทียบ การเติม Internal standard ลงไปนี้ต้องคำนึงถึงความเข้มข้นและปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไปด้วย เพราะจะต้องใช้พื้นที่พิกเปรียบเทียบกัน ข้อดีของเทคนิคนี้คือ สารต่างๆ ที่เป็นองค์ประกอบของสารตัวอย่างไม่จำเป็นที่จะต้องถูกชะออกมาหมดทุกตัวเพียงแต่สารที่สนใจจะวิเคราะห์ และ Internal standard ที่เติมลงไปถูกชะออกมาหมด



ภาคผนวก ค
การเผยแพร่ผลงาน

งานวิจัยนี้ได้นำไปเผยแพร่ผลงานโดยการนำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติเรื่อง
“Effect of carbon-based for sulfonated solid acid catalysts synthesis using in a biodiesel
productionในการประชุมทางวิชาการ ECI conference series: Nonstoichiometric Compounds V
conference ณ โรงแรมคาโป เดอ เกรซี โฮเทล รีสอร์ท (Capo Dei Greci Hotel Resort) เมืองทาออร์มี
(Taormi) รัฐไซซิลี (Sicily) ประเทศอิตาลี ระหว่างวันที่ 23 - 28 กันยายน 2555 ดังรายละเอียดข้างล่าง

Abstract Acceptance - Nonstoichiometric Compounds V Conference - kanokwanng@gmail.com... <https://mail.google.com/mail/?shva=>

+You Search Images Maps Play YouTube News Gmail Documents Calendar More

Google eci conferences

Gmail Move to Inbox More

COMPOSE

Inbox (4,694)
Important
Sent Mail
Drafts (46)
Notes
Personal
Travel

Search, chat, or SMS

Invitations (1/3)
hinze.nong1@gmail.com wants to be able to chat with you. Okay?
vess...@hotmail.com

Hotel Management College - GlionOnline.com/Hotel-Management - Glion Online: 100% Online Hotel Management Degree. Apply N

Abstract Acceptance - Nonstoichiometric Compounds V Conference inbox x

Kathy Chan kathy@engconfintl.org
to me

Dear Kanokwan Ngasosuan,

On behalf of Engineering Conferences International and the conference chairs, Juergen Janek (Justus-Liebig-University Lorenzo Malavasi (University of Pavia, Italy), Tatsuya Kawada (Tohoku University, Japan), and Ryan O'Hayre (Colorado USA), it is my pleasure to inform you that the abstract entitled:

Effect of carbon-based for sulfonated solid acid catalysts synthesis using in a biodiesel production

has been accepted for Poster Presentation at the Nonstoichiometric Compounds V Conference to be held from September in Taormina, Sicily, Italy.

Please visit the [conference website](#) for more details.

Best regards,

Kathy Chan
Chairperson

ประวัตินักวิจัย



1. ชื่อ

นางสาวกนกวรรณ จ้าวสุวรรณ

MISS KANOKWAN NGAOSUWAN

2. ตำแหน่งปัจจุบัน

อาจารย์

3. หน่วยงานที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

2 ถนนนางลิ้นจี่ เขตสาทร กรุงเทพฯ 10120

โทรศัพท์ 0 2287 9734 และ 0 2287 9628 ต่อ 1195, 1201, 1210

โทรสาร 0 2287 9734

e-mail: kanokwanng@gmail.com . kanokwan.n@rmutk.ac.th

4. ประวัติการศึกษา

ปีที่จบ การศึกษา	ระดับ ปริญญา	อักษรย่อปริญญา และชื่อเต็ม	สาขาวิชา	วิชาเอก	ชื่อสถาบัน การศึกษา	ประเทศ
2553	เอก	วศ.ด. วิศวกรรมศาสตร ดุษฎีบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย	ไทย
2544	โท	วศ.ม. วิศวกรรมศาสตร มหาบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	มหาวิทยาลัย เกษตรศาสตร์	ไทย
2541	ตรี	วศ.บ. วิศวกรรมศาสตร บัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	มหาวิทยาลัย เทคโนโลยี สุรนารี	ไทย

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

วิศวกรรมเคมี วิศวกรรมตัวเร่งปฏิกิริยา

6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพในการทำวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย

6.1 ผู้อำนวยการแผนงานวิจัย: ชื่อแผนงานวิจัย

—

6.2 หัวหน้าโครงการวิจัย: ชื่อโครงการวิจัย

- 1) การผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์เอโลนและตัวเร่งรับเซอร์โคเนีย
- 2) ซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ: ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งชนิดใหม่สำหรับการผลิตไบโอดีเซล

6.3 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : ชื่อผลงานวิจัย ปีที่พิมพ์ การเผยแพร่และแหล่งทุน (อาจมากกว่า 1 เรื่อง)

- 1) Mathematical modeling and simulation for gas-liquid reactors, 2005, *Computers and Chemical Engineering*, 2461–2473, ทุน CHE-ADB, ผู้ร่วมวิจัย
- 2) การสังเคราะห์พอลิ (เมทิลเมทาคริเลต) ที่กราฟต์บนแป้งข้าวโพดโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากงบประมาณผลประโยชน์ ประจำปี 2549, ผู้ร่วมวิจัย
- 3) Hydrolysis of Triglycerides using Solid Acid Catalysts, 7th Annual Symposium of the Southeastern Catalysis Society, 2009, North Carolina, USA ทุน Animal Co-Products Research & Education Center (ACREC) ที่มหาวิทยาลัย Clemson ประเทศสหรัฐอเมริกา, ผู้วิจัย
- 4) Simultaneous Free Fatty Acid Esterification and Triglyceride Transesterification Using a Solid Acid Catalyst with in Situ Removal of Water and Unreacted Methanol, 2009, *Ind. Eng. Chem. Res.*, page 2810–2818, ทุน Animal Co-

Products Research & Education Center (ACREC) ที่มหาวิทยาลัย Clemson ประเทศสหรัฐอเมริกา, ผู้ร่วมวิจัย

5) Hydrolysis of Triglycerides Using Solid Acid Catalysts , 2009, *Ind. Eng. Chem. Res.*, page 2810–2818, ทนพัฒนาอาจารย์ของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาแห่งชาติ (สกอ.) ร่วมกับ Animal Co-Products Research & Education Center (ACREC) ที่มหาวิทยาลัย Clemson ประเทศสหรัฐอเมริกา, ผู้วิจัย

6) Kanokwan Ngaosuwan, 3-Phase Hydrolysis of Triglycerides using Solid Acid Catalysts, Chemcongress 3, 2009, Pataya, Thailand ทนพัฒนาอาจารย์ของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาแห่งชาติ (สกอ.)

7) Reaction kinetics and mechanisms for hydrolysis and transesterification of triglycerides on tungstated zirconia, 2010, *Topic in Catalysis*, page 53,783–794., ทนพัฒนาอาจารย์ของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาแห่งชาติ (สกอ.) ร่วมกับ Animal Co-Products Research & Education Center (ACREC) ที่มหาวิทยาลัย Clemson ประเทศสหรัฐอเมริกา, ผู้วิจัย

8) The role of zirconia surface on catalytic activity of tungstated zirconia via two-phase esterification of acetic acid and 1-heptanol, 2010, *Catalysis Letters*, page 134 – 140. ทนพัฒนาอาจารย์ของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาแห่งชาติ (สกอ.), ผู้วิจัย

9) Effect of solvent on hydrolysis and transesterification reactions on tungstated zirconia, 2010, *Applied Catalysis A: General*, 380 page 81–86. ได้รับทุนสนับสนุนจาก Animal Co-Products Research & Education Center (ACREC) ที่มหาวิทยาลัย Clemson ประเทศสหรัฐอเมริกา, ผู้วิจัย

10) Lauric Oils Synthesis in a Semi-Batch Reactor using Tungstated Zirconia as a Solid Acid Catalyst, The Asian Conference on Sustainability, Energy and the Environment (ACSEE) 2011, Osaka, Japan, ทนกระทรวงพลังงาน, ผู้วิจัย

11) Single-walled Carbon Nanohorns Supported Sulfonated Catalyst for Biodiesel Production, The Asian Conference on Sustainability, Energy and the Environment (ACSEE) 2011, Osaka, Japan, ทุนงบประมาณเงินรายได้ปี 2553, ผู้ร่วมวิจัย

12) Patent Review on “Biodiesel Production Process”, Recent Patents on Chemical Engineering, 2011, 4, xxxx-xxxx, ผู้ร่วมวิจัย



6.4 งานวิจัยที่กำลังทำ : ชื่อข้อเสนอการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพการทำวิจัย ว่าได้ทำการวิจัยลุล่วงแล้วประมาณเท่าใด

- 1) Observation on the different type of active sites for acid catalyzed oils conversion reaction ได้รับทุนสนับสนุนจาก Animal Co-Products Research & Education Center (ACREC) ที่มหาวิทยาลัย Clemson ประเทศสหรัฐอเมริกา, ทำการวิจัยลุล่วงไปแล้ว 30%, ผู้วิจัย
- 2) การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตคาร์บอนนาโนฮอว์นแบบผนังชั้นเดียวสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ มทร. กรุงเทพฯ ปี 2554 เป็นผู้ร่วมวิจัย เริ่มดำเนินการวิจัย 1 ตุลาคม 2553 ทำการวิจัยลุล่วงไปแล้ว 90%
- 3) โครงการการผลิตแบบบูรณาการเพื่อเพิ่มมูลค่าผลิตภัณฑ์จากเมล็ดยางพารา โครงการวิจัยย่อยเรื่อง การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากเมล็ดยางพาราโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพินธุเบส ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเครือข่ายเชิงกลยุทธ์ฯ ของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาแห่งชาติ (สกอ.) เป็นผู้ร่วมวิจัย เริ่มดำเนินการ 1 ตุลาคม 2554 ทำการวิจัยลุล่วงไปแล้ว 30%
- 4) ซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ: ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งชนิดใหม่สำหรับการผลิตไบโอดีเซล ได้รับทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) ร่วมกับสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (สกว.) ร่วมกับมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ (มทรก.) เป็นผู้วิจัย เริ่มดำเนินการ 1 มิถุนายน 2554 ทำการวิจัยลุล่วงไปแล้ว 30%
- 5) การศึกษาเครื่องปฏิกรณ์แบบหลายหน้าที่และการรวมกระบวนการสำหรับอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมี ได้รับทุนส่งเสริมกลุ่มวิจัย (เมธีวิจัยอาวุโส สกว.) ภายใต้กลุ่มวิจัยของ ศ. ดร.สุทธิชัย อัสสะบารุงรัตน์ เป็นผู้ร่วมวิจัย เริ่มดำเนินการ 1 สิงหาคม 2554 ทำการวิจัยลุล่วงไปแล้ว 15%