

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG 54800040

ชื่อโครงการ : ซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ: ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งชนิดใหม่สำหรับการผลิตไบโอดีเซล

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน : ดร.กนกวรรณ จ้าวสุวรรณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

อีเมล : kanokwanng@gmail.com, kanokwan.n@rmutk.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 15 มิถุนายน 2554 – 14 มิถุนายน 2557

บทคัดย่อ:

ไบโอดีเซลเป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระ (FAME) ผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันกับแอลกอฮอล์โมเลกุลเล็กๆ ปัจจุบันค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซลสูงมากไม่สามารถแข่งขันกับราคาของน้ำมันดีเซลได้เนื่องจากราคาของวัตถุดิบน้ำมันพืชบริสุทธิ์ที่ใช้ที่มีราคาสูง จึงมีงานวิจัยหลายงานเสนอวิธีหรือเทคโนโลยีใหม่ๆ ที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไบโอดีเซล หนึ่งในวิธีที่สำคัญคือการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซล ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจสามารถนำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบที่มีราคาถูกเนื่องจากสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ได้พร้อมกัน นอกจากนี้งานวิจัยนี้ได้นำกากกาแฟมีสังเคราะห์เป็นตัวรองรับเพื่อช่วยลดมลภาวะในวงจรการแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของการผลิตไบโอดีเซล โดยตัวรองรับจากกากกาแฟมีสมบัติที่ดีในการเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง มีขนาดรูพรุนแบบเมโซพอร์ และมีพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ โดยใช้ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับกรดซัลฟิวริกเข้มข้นในการเติมหมู่ที่มีความแรงของกรดสูง ดังนั้นงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์ที่ทำจากกากกาแฟ (AC-CR-SO₃H) เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดคาพริก โดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันในช่วง 140 – 200 °C โดยใช้สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้ AC-CR-SO₃H-140 °C, AC-CR-SO₃H-160 °C, AC-CR-SO₃H-180 °C และ AC-CR-SO₃H-200 °C คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 140, 160, 180 และ 200 °C ตามลำดับ

ภายหลังการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันพบว่ารูปแบบที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้ มีพีคเกิดขึ้นที่ $2\theta = 15-30^\circ$ and $40-50^\circ$ ซึ่งเป็นคาร์บอนอสัณฐานและแผ่นกราฟีนที่ C (101) ตามลำดับ และไม่พบสเปกตรัมที่ได้จาก FT-IR ของตัวรองรับ AC-CR ที่ 3400 cm⁻¹ ซึ่งเป็นการยืนยันว่าพื้นผิวของตัวรองรับเป็นแบบไม่ชอบน้ำ และสเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H พบหมู่ฟังก์ชันที่แสดงความเป็นกรดที่ 3400 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹, 1600 และ

1300 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} และ 1100 cm^{-1} ซึ่งแทนพันธะ O-H stretching ของ COOH และ phenolic C=O ของ COOH C=C ของพอลิอะโรแมติก poly-aromatic O=S=O symmetric SO₂ stretching และ O=S=O asymmetric SO₂ stretching ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-180°C ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นสูงที่สุดเนื่องจากมีค่าความหนาแน่นกรดรวมสูงที่สุดซึ่งประกอบไปด้วยหมู่ซัลโฟเนต หมู่คาร์บอกซิลิก และหมู่ฟีนอลิก แต่อย่างไรก็ตาม AC-CR-SO₃H-200°C ให้ค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริลิกที่ 2 h สูงที่สุด อาจเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความหนาแน่นของหมู่ซัลโฟเนตสูงกว่าทำให้เกิดการเสื่อมสภาพจากการละลายของน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ต่ำกว่า แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทุกตัวมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันดีกว่าแอมเบอร์ลิส-15 แต่ยังคงมีความว่องไวน้อยกว่ากรดซัลฟิวริกที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์

นอกจากนี้งานวิจัยนี้ศึกษาการเสื่อมสภาพ และการคืนสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (AC-CR-SO₃H) สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริลิกในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค การทดลองแบ่งเป็นสองส่วนได้แก่ (1) การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ (ครั้งที่ 1-4) และ (2) การคืนสภาพให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการล้างด้วยเมทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริลิกแบบสามวัฏภาคซ้ำ (ครั้งที่ 1-4) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H จะมีความว่องไวลดลงเมื่อจำนวนครั้งการใช้ซ้ำที่เพิ่มขึ้น การคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการล้างด้วยเมทานอลจะให้ประสิทธิภาพคืนมาเพียง 51% เนื่องจากการล้างด้วยเมทานอลไม่สามารถกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เกิดพันธะเคมีบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ได้หมด นอกจากนี้เมทานอลอาจเป็นสาเหตุทำให้เกิดการชะละลายของหมู่ซัลโฟเนตที่เป็นตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ การศึกษาสาเหตุของการเสื่อมสภาพโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (TGA) และเครื่องฟูเรียร์-ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทสโคปี (FT-IR) พบว่าการเสื่อมสภาพเกิดจากการสะสมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งปิดกั้นตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ซึ่งเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ

คำหลัก : จำนวน 3-5 คำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนคาร์บอน ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา

Abstract

Project Code : MRG 54800040

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

Investigator : Dr. Kanokwan Ngaosuwan, Rajamangala University of Technology Krungthep

E-mail Address : kanokwanng@gmail.com, kanokwan.n@rmutk.ac.th

Project Period : June, 15, 2011 – June, 14, 2014

Abstract:

Biodiesel is a free fatty acid methyl ester (FAME) produced from transesterification of oil and short chain alcohol. Nowadays, the cost of conventional biodiesel production might not be competitive with petro-diesel due to the cost of refined oil as a main feedstock. Many challenge researches have been proposed the method or technology to efficiently produce biodiesel. One of the most importance knowledge is the synthesis of the suitable catalyst for biodiesel production. Solid acid catalyst is a promising catalyst to produce biodiesel from low cost feedstocks since it can catalyze simultaneously esterification of free fatty acid and transesterification of triglyceride. In order to improve the biodiesel CO₂ cycle, the waste material, coffee residue, was selected as a supported catalyst. It provides the appropriated texture properties such as high surface area with mesoporous structure and hydrophobic properties. The sulfonation with concentrated H₂SO₄ was used for addition the acidic functional group which exhibit a strong protonic acid site density. Therefore, this research aims to synthesis sulfonated activated carbon derived from coffee residue (AC-CR-SO₃H) to catalyze esterification of caprylic acid as a model of free fatty acid. The sulfonation temperature was various from 140 to 200°C as named AC-CR-SO₃H -140°C, AC-CR-SO₃H -160°C, AC-CR-SO₃H -180°C, and AC-CR-SO₃H -200°C catalysts.

After sulfonation process, the XRD pattern of all catalysts were similar to coffee residue activated carbon (CAC) as a support. A few broad peak at $2\theta = 15-30^\circ$ and $40-50^\circ$ were related to amorphous carbon and graphene sheet at the plan C (101), respectively. FT-IR spectra of AC-CR at 3400 cm^{-1} was absence which confirmed the hydrophobic property of this

support. After sulfonation process, FT-IR spectra of AC-CR-SO₃H catalysts illustrated the acid function as 3400 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹, 1600 and 1300 cm⁻¹, 1000 cm⁻¹, and 1100 cm⁻¹, which related to O-H stretching mode of COOH and phenolic, C=O of COOH, C=C of poly-aromatic, O=S=O symmetric SO₂ stretching, O=S=O asymmetric SO₂ stretching, respectively [3]. AC-CR-SO₃H-180 catalyst exhibited the highest initial rate due to the highest total acid site density which included sulfonated, carboxylic and phenolic group. However, the AC-CR-200°C showed the highest caprylic acid conversion at 2 h while AC-CR-SO₃H-140°C provided the lowest caprylic acid conversion. It was probably due to AC-CR-SO₃H-180°C catalyst with the strongest protonic acid site (sulfonated group) was easier to deactivate by water as a by-product of esterification. However, all of synthesized carbon catalyst demonstrated the higher catalytic activity than that of Amberlyst-15. However, the solid acid catalysts still provide a lower catalytic activity as compared to homogeneous H₂SO₄ catalyst.

In addition, deactivation and regeneration of sulfonated activated carbon derived from coffee residue (AC-CR-SO₃H) for esterification of caprylic acid in a three phase reaction system was also studied. The experiment was divided into two parts; (1) the reusability of catalyst (1st-4th cycle) and (2) regeneration of catalyst using methanol washing. It was found that AC-CR-SO₃H catalyst can catalyze esterification of caprylic acid in a three phase reaction system (1st-4th cycle) but its catalytic activity was reduced when increase the reaction cycle. The regeneration of catalyst by methanol washing was the 51% based on the original activity because this method could not remove the total of chemical bonding between hydrocarbon and catalyst surface. In addition, the methanol washing might leach the sulfonated group as an active sites of this catalyst. Furthermore, the deactivation of AC-CR-SO₃H catalyst was also studied using Thermogravimetric analyzer (TGA) and Fourier transform infrared spectroscopy. It was found that the deposition of hydrocarbon was the major causes of catalyst deactivation due to the block of accessibility of AC-CR-SO₃H catalyst activity sites.

Keywords : 3-5 words

Sulfonated carbon catalyst, Esterification, Catalyst Deactivation, Catalyst Regeneration