



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ชัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ:
ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งชนิดใหม่สำหรับการผลิตไบโอดีเซล

โดย ดร.กนกวรรณ จ้าวสุวรรณ และคณะ

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ชัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ:
ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งชนิดใหม่สำหรับการผลิตไบโอดีเซล

ผู้วิจัย

สังกัด

- 1 ดร.กนกวรรณ จ้าวสุวรรณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ
- 2 ศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

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 propertied 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 two part; (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

เนื้อหาของงานวิจัยประกอบด้วย

1. บทคัดย่อภาษาไทย และภาษาอังกฤษ
2. Executive summary
3. วัตถุประสงค์
4. วิธีทดลอง
5. ผลการทดลอง
6. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต
7. ภาคผนวก

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ
Submitted to Renewable Energy Journal วันที่ 30 มิถุนายน 2557
ชื่อเรื่อง Green sulfonated carbon based catalyst derived from coffee residue for esterification
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์
 - เชิงพาณิชย์ (มีการนำไปผลิต/ขาย/ก่อให้เกิดรายได้ หรือมีการนำไปประยุกต์ใช้โดยภาคธุรกิจ/บุคคลทั่วไป)
 - เชิงนโยบาย (มีการกำหนดนโยบายอิงงานวิจัย/เกิดมาตรการใหม่/เปลี่ยนแปลงระเบียบข้อบังคับหรือวิธีทำงาน)
 - เชิงสาธารณะ (มีเครือข่ายความร่วมมือ/สร้างกระแสความสนใจในวงกว้าง)
 - เชิงวิชาการ (มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่)
3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)

มีการนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ Renewable Energy Congress 2014, 3-8 August 2014, Kingston University, London, UK

Executive summary

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นเชื้อเพลิงที่ได้จากพลังงานหมุนเวียน (Renewable energy) สามารถหาได้ในท้องถิ่น เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ หรือของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมอาหาร นำมาผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อเปลี่ยนสมบัติบางอย่างให้สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ การใช้ไบโอดีเซลจะช่วยลดการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศ และเสริมสร้างความมั่นคงด้านพลังงาน สำหรับประโยชน์ของการใช้น้ำมันไบโอดีเซลในด้านสิ่งแวดล้อม จากผลการทดลองของสถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) การผสมไบโอดีเซลในสัดส่วนต่างๆ ช่วยลดมลพิษทางอากาศได้ร้อยละ 10-20 และลดควันดำได้ร้อยละ 20 สำหรับไบโอดีเซล 100% ช่วยลดมลพิษทางอากาศได้ร้อยละ 20-40 และลดควันดำได้ถึงร้อยละ 60 National Biodiesel Board, USA ระบุว่าไบโอดีเซลช่วยลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยสู่บรรยากาศซึ่งเป็นสาเหตุของภาวะเรือนกระจกถึง 78.5% เทียบกับการใช้น้ำมันไบโอดีเซล คิดเป็นมูลค่ากว่า 8,000 ล้านบาท ในปี 2555

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

ดังนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ชนิดกรด (Heterogeneous acid catalysts) มาใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสามารถช่วยแก้ปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้น ลดความซับซ้อนในขั้นตอนการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา โดยลดปริมาณน้ำและพลังงานที่ใช้ในการล้างผลิตภัณฑ์ ส่งผลให้กระบวนการผลิตมีต้นทุนลดลง ลดของเสียจากกระบวนการผลิตเนื่องจากไม่สบู่ออกขึ้นในกระบวนการผลิต เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำให้ไม่จำเป็นจะต้องป้อนตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปพร้อมกับวัตถุดิบอย่างต่อเนื่อง อีกทั้งยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ ให้ผลด้านความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจอย่างชัดเจน ในแง่ของการให้อัตราการคืนทุนสูง ใช้เงินลงทุนต่ำ และใช้เทคโนโลยีที่ไม่ซับซ้อน

ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ชนิดกรดที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ ซีโอไลต์ (Zeolites), แลนทาเนียมบนซีโอไลต์เบตา (La/zeolite beta) ซัลเฟตเซอร์โคเนียมบนตัวรองรับซิลิกา (Silica-supported zirconium sulfate) แนนฟิออนบนซิลิกา (Nafion® SAC-13) ทั้งสแตนด์อะโลน (unmodified zirconia, WZ) สำหรับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาควรพิจารณาทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์กรดที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลควรมีสมบัติดังนี้ มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่พอเพื่อป้องกันการเกิดความต้านทานในการแพร่ของโมเลกุลขนาดใหญ่ (น้ำมัน) ควรมีความเป็นกรดที่สูงพอเพื่อทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสามารถเกิดได้ในระยะเวลาสั้น ควรมีความเสถียรภาพต่อ

อุณหภูมิต่ำเพื่อป้องกันการหลุดออกของตำแหน่งที่ว่องไว พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีสสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) เพื่อดูดซับน้ำมันซึ่งเป็นสารต้นต้นในการเกิดปฏิกิริยาและป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการดูดซับของโมเลกุลที่มีขั้วโดยเฉพาะน้ำ

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากกาแฟ เพื่อใช้การผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากหมู่ซัลโฟเนต (ตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา) มีความเป็นกรดสูงใกล้เคียงกับกรดซัลฟิวริก ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันได้ดีเทียบเท่ากับกรดซัลฟิวริก แต่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้สมบัติของตัวรองรับถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากกาแฟมีพื้นที่ผิวสูง ขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงเมโซพอร์ (Mesopore) ประมาณ 2 nm มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง และมีสมบัติไม่ชอบน้ำ จะช่วยเสริมประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาและลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย งานวิจัยนี้ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเตรียมตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ และนำมาเพิ่มตำแหน่งว่องไวจากปฏิกิริยาซัลโฟเนตของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ และนำไปเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ ส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ทั้งนี้ความรู้ที่ได้สามารถนำไปสู่องค์ความรู้ใหม่ด้านการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบขั้นตอนเดียว ทำให้ได้ต้นทุนการผลิตที่ลดลง สามารถทดแทนน้ำมันดีเซลได้ และเป็นการเพิ่มมูลค่าของของเสียจากกระบวนการผลิตกากกาแฟได้อีกด้วย

1. วัตถุประสงค์

- 1.1. เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ รวมทั้งวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
- 1.2. เพื่อศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมัน
- 1.3. เพื่อศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์
- 1.4. เพื่อศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. วิธีการทดลอง

งานวิจัยจะดำเนินการเสร็จสิ้นภายใน 2 ปีงบประมาณ (2554–2556) โดยมีขั้นตอนสรุปได้ดังนี้

ปีที่ 1

- 2.1. สังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวรองรับ โดยใช้ ZnCl_2 เป็นสารกระตุ้น นำไปคาร์บอนไนเซชันในบรรยากาศของแก๊ส CO_2 และควบคุมอุณหภูมิที่ 600°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เก็บตัวรองรับที่สังเคราะห์ได้ในโถดูดความชื้น (Desiccator) โดยมีรายละเอียดดังนี้
 - 2.1.1. อบกากกาแฟที่อุณหภูมิ 110°C นาน 24 ชั่วโมง
 - 2.1.2. ใช้ ZnCl_2 เป็นสารกระตุ้น โดยผสมกับกากกาแฟในอัตราส่วน กากกาแฟ : ZnCl_2 เท่ากับ 1 : 3 โดยน้ำหนัก
 - 2.1.3. นำไปคาร์บอนไนเซชัน ในบรรยากาศของแก๊ส CO_2 และควบคุมอุณหภูมิที่ 600°C นาน 4 ชั่วโมง
 - 2.1.4. นำไปแช่กรด HCl นาน 1 ชั่วโมง และล้างด้วยน้ำกลั่นอุณหภูมิประมาณ 80°C จนมีค่า pH ประมาณ 7 ตรวจสอบไอออนของคลอรีนที่เหลือด้วยสารละลาย BaCl_2
 - 2.1.5. นำไปอบที่อุณหภูมิ 110°C นาน 24 ชั่วโมง
 - 2.1.6. เก็บตัวรองรับที่สังเคราะห์ได้ในโถดูดความชื้น (Desiccator)
- 2.2. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากกาแฟ ($\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$) โดยใช้ปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (Sulfonation reaction) โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่อุณหภูมิ 120 – 200°C ภายใต้รีฟลักซ์ และกวนตลอดเวลา เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วนำไปกรอง และล้างด้วยน้ำร้อนอุณหภูมิประมาณ 80°C เพื่อกำจัดไอออนของซัลเฟตที่เหลืออยู่ แล้วอบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีขั้นตอนดังนี้
 - 2.2.1. นำถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้ผสมกับกรด H_2SO_4 เข้มข้น ในอัตราส่วน 1 g ต่อ 20 mL ใส่ใน Teflon autoclave
 - 2.2.2. นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนี้ 140 , 160 , 180 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 $\text{AC-CR-SO}_3\text{H-}200^\circ\text{C}$

- 2.2.3. แยกตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยการกรอง และล้างด้วยน้ำร้อนอุณหภูมิประมาณ 80°C เพื่อกำจัดไอออนของซัลเฟตที่เหลืออยู่
- 2.2.4. อบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 2.2.5. เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้ในโถดูดความชื้น (Desicator)
- 2.3. ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งที่สังเคราะห์ได้โดยใช้
 - 2.3.1. เทคนิค X-ray diffraction (XRD) เพื่อตรวจสอบความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - 2.3.2. ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิคโดยใช้เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)
 - 2.3.3. เทคนิค BET Gas Sorption เพื่อคำนวณพื้นที่ผิว ขนาดของรูพรุน และการกระจายของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - 2.3.4. Scanning Electron Microscope (SEM) เพื่อตรวจสอบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - 2.3.5. เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)
 - 2.3.6. เทคนิค Ion-Exchange titration เพื่อหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2.4. ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริลิกและเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ที่อุณหภูมิ 60°C เพื่อให้สารตั้งต้นทั้งหมดอยู่ในวัฏภาคของเหลว ที่ความดันบรรยากาศ (เนื่องจากไม่มีเครื่องปฏิกรณ์ชนิดความดันสูงและอุณหภูมิสูง) เพื่อศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา เช่น ค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริลิก (% Caprylic acid conversion) และผลได้ของเมทิลคาพริเลต (% Methyl caprylate yield) ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลา
 - 2.4.1. ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้สารตั้งต้นเป็นกรดคาพริลิกและเมทานอล โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ที่อุณหภูมิ 60°C เพื่อให้สารตั้งต้นทั้งหมดอยู่ในวัฏภาคของเหลว ที่ความดันบรรยากาศ (เนื่องจากไม่มีเครื่องปฏิกรณ์ชนิดความดันสูงและอุณหภูมิสูง)
 - 2.4.2. เติมกรดคาพริลิกและเมทานอลในอัตราส่วนเชิงโมล 1 : 3 แล้วรอให้อุณหภูมิถึง 60°C ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H- 140°C จับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา
 - 2.4.3. เก็บตัวอย่างสารทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ ดังนี้ 0, 5, 15, 30, 60 และ 120 นาที เพื่อศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา เช่น ค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริลิก (% Caprylic acid conversion) และผลได้ของเมทิลคาพริเลต (% Methyl caprylate yield) ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลา
 - 2.4.4. เปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น AC-CR-SO₃H- 160°C , AC-CR-SO₃H- 180°C และ AC-CR-SO₃H- 200°C แล้วทดสอบความว่องไวตามขั้นตอน 2.4.1 – 2.4.3

- 2.5. เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนของกรดคาพริลิก (% Caprylic acid conversion) และมีอัตราการผันเวียนเริ่มต้น (Initial Turn over frequency, Initial TOF) กับตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริก และ Amberlyst-15 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้ทั่วไปในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับงานวิจัยที่ผ่านมา

ปีที่ 2

- 2.6. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริลิก ที่อุณหภูมิ 130°C โดยให้เป็นระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค (กรดคาพริลิก อยู่ในวัฏภาคของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคของแข็ง และเมทานอลอยู่ในวัฏภาคแก๊ส) ที่ความดันบรรยากาศ โดยมีรายละเอียดการติดตั้งชุดอุปกรณ์ระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาคดังนี้
- 2.6.1. นำซิลิโคนออยล์ใส่ลงในอ่างน้ำมัน (Oil bath) ที่มีเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature control) และวางอยู่บนเครื่องให้ความร้อน (Heater)
 - 2.6.2. นำขวดสามคอใส่ลงในอ่างน้ำมัน โดยวางให้ขวดสามคอยู่ตรงกลาง มีระยะห่างจากด้านล่างขวดถึงก้นอ่างประมาณ 1 cm
 - 2.6.3. ติดตั้งท่อเข้ากับไซริงค์บีบ เพื่อป้อนเมทานอลเข้าไปในขวดสามคอ
 - 2.6.4. ติดตั้งอุปกรณ์ควบแน่น เพื่อควบแน่นเมทานอลที่ไม่ทำปฏิกิริยา
 - 2.6.5. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$ ที่สังเคราะห์ได้ 5% โดยน้ำหนักของกรดคาพริลิก ที่อุณหภูมิ 130°C ที่อัตราการป้อนเมทานอล $116 \mu\text{L/min}$ และใช้น้ำหนัก กรดคาพริลิก 18 g ใส่ในขวดสามคอ ตั้งบนอ่างน้ำมันที่ควบคุมอุณหภูมิ และรอจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 h โดยเก็บตัวอย่างทุก 0, 5, 15, 30, 60 และ 120 min
- 2.7. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรคาพิลีน ที่อุณหภูมิ 130°C โดยให้เป็นระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค (ไตรคาพิลีนอยู่ในวัฏภาคของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคของแข็ง และเมทานอลอยู่ในวัฏภาคแก๊ส) ที่ความดันบรรยากาศ โดยมีรายละเอียดการติดตั้งระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาคเหมือนข้อ 2.6 แต่เปลี่ยนสารตั้งต้นจากกรดคาพริลิกเป็นไตรคาพิลีน
- 2.8. ศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$ กลับมาใช้ซ้ำจำนวน 1, 2 และ 3 โดยเลือกภาวะการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริลิกเช่นเดียวกัน โดยทดลองซ้ำในหัวข้อที่ 2.6 แต่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$ ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาในรอบที่ผ่านมาโดยการแยกออกจากสารทำปฏิกิริยาและไม่ผ่านการปรับสภาพใดๆ ทั้งสิ้น
- 2.9. ศึกษาการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$ ที่ผ่านการใช้งาน โดยการทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริลิกของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AC-CR-SO}_3\text{H}$ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาคืนสภาพ โดยการล้างด้วยเมทานอล เป็นเวลา 18 h จากนั้นอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 24 h และนำตัวเร่งที่ผ่านการคืนสภาพ โดยการ

ล้างเมทานอลมาใช้เร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ภายใต้ภาวะการเกิดปฏิกิริยาเดียวกันโดยทดลองซ้ำในหัวข้อ 2.6 แต่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่ได้จากการคืนสภาพด้วยวิธีการข้างต้น

2.10. ศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H โดยใช้

2.10.1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังใช้งาน

2.10.2. หาร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการใช้งาน โดยใช้เทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis)

2.11. ทดสอบการชะละลายตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H โดยกรดคาพริลิก (Oil leaching) สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค โดยมีขั้นตอนดังนี้

2.11.1. ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H 0.9 g ในกรดคาพริลิก 18 g รอจนอุณหภูมิถึง 130°C ควนอุณหภูมิให้คงที่นาน 1 h

2.11.2. ทิ้งไว้ให้ HCp และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ตกตะกอนแยกเป็นชั้นของเหลวและของแข็ง หลังจากนั้นแยกชั้นที่เป็นของเหลวออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา

2.11.3. นำส่วนที่เป็นของเหลว (กรด) ที่ได้จากข้อ 3.4.8.2 มาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค (ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา) ที่อุณหภูมิ 130°C อัตราการป้อนเมทานอล 116 $\mu\text{L}/\text{min}$ ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 h โดยเก็บตัวอย่างทุก 0, 5, 15, 30, 60 และ 120 min

2.12. วิเคราะห์ผลการทดลอง

2.13. สรุปผลการทดลองและจัดทำรายงาน

3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

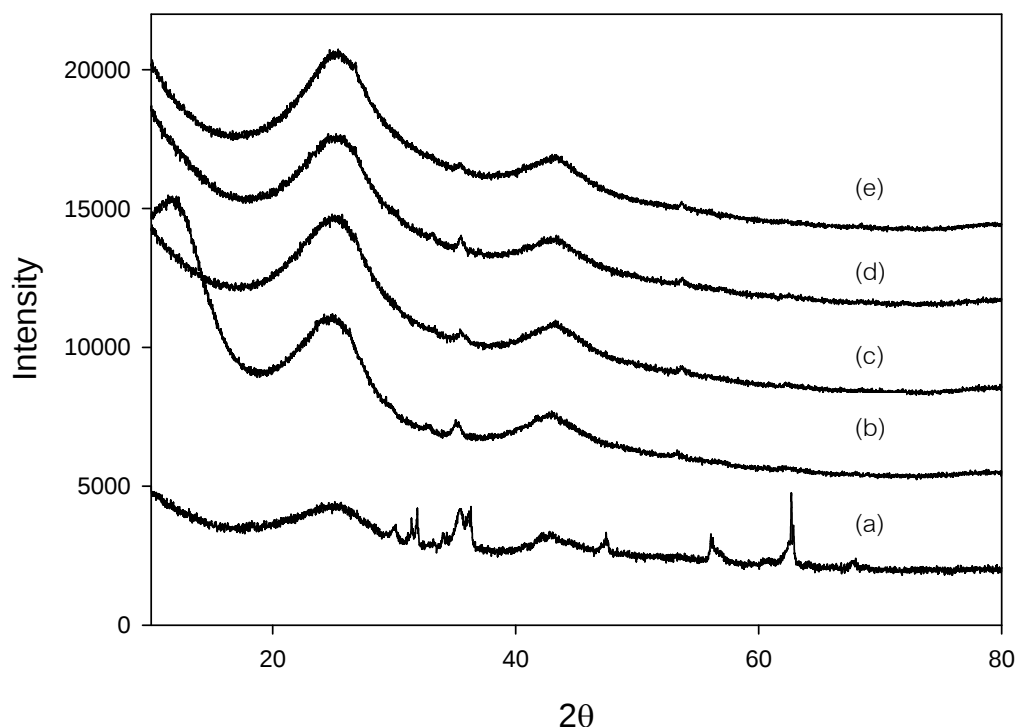
ปีที่ 1

3.1. ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่สังเคราะห์ได้

จากความต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซลที่สามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมัน และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ได้พร้อมกัน ควรมีลักษณะที่มีพื้นที่ผิวสูง ขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงเมโซพอร์ (Mesopore) ประมาณ 2-50 nm มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง และมีสมบัติไม่ชอบน้ำ นอกจากนี้สิ่งที่สำคัญที่สุดคือมีความเป็นกรดสูง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่สังเคราะห์ได้จึงมีการศึกษาคุณลักษณะดังกล่าวด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

3.1.1. เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

การตรวจสอบโดยเทคนิค XRD เพื่อศึกษาความเป็นผลึกของตัวรองรับ AC-CR และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้ รูปที่ 1 พบว่ากระบวนการคาร์บอนไนซ์เซชันของตัวรองรับถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิ 600°C ทำให้เกิดกระบวนการดึงน้ำออก (Dehydration) และการแตกออกของพันธะของ -C-O-C- ภายในวัสดุคาร์บอน (กากกาแฟ) ทำให้เกิดการก่อตัวแบบอสัณฐานของแผ่นพอลิไซคลิกอะโรแมติกคาร์บอน (Polycyclic aromatic carbon sheet) จะเห็นได้จากกราฟ XRD ของถ่านกัมมันต์ (รูปที่ 1.a) มีพีคปาน (Broad peak) C(002) ที่ การเลี้ยวเบนของแสงที่ตำแหน่ง $2\theta = 15-30^\circ$ แสดงถึงคาร์บอนแบบอสัณฐานที่เกิดจากการบิดตัวของแผ่นคาร์บอนอะโรแมติกแบบอิสระ สำหรับการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง $2\theta = 40-50^\circ$ แสดงถึงโครงสร้างของกราฟไฟต์ ในระนาบแกน a ระนาบ C (101) (a axis of the graphite structure C (101)) ซึ่งจะพบเป็นพีคขึ้นเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิ 600°C เพียงพอที่จะสามารถทำให้แผ่นคาร์บอนส่วนใหญ่เกิดการคาร์บอนไนซ์เซชันสอดคล้องกับงานวิจัยของ Okamura และคณะ [1] ส่วนกราฟการเลี้ยวเบนของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (AC-CR -SO₃H) ที่อุณหภูมิต่างๆ จะพบว่ามีความสูงของพีคมาก และพีคมีลักษณะแคบโดยเฉพาะที่การเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง $2\theta = 40-50^\circ$ แสดงว่าการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันมีแนวโน้มทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR -SO₃H มีความเป็นผลึกสูงขึ้น (Crystal) โดยหมู่ซัลโฟเนต (SO₃H) จะถูกเติมลงในวงอะโรแมติกของแผ่นคาร์บอน [2] ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ แต่อย่างไรก็ตามจะไม่เห็นพีคที่แสดงถึงโครงสร้างของ -SO₃H อาจเป็นเพราะปริมาณ -SO₃H ที่เกิดขึ้นมีน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือมีหมู่ -SO₃H ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous structure)

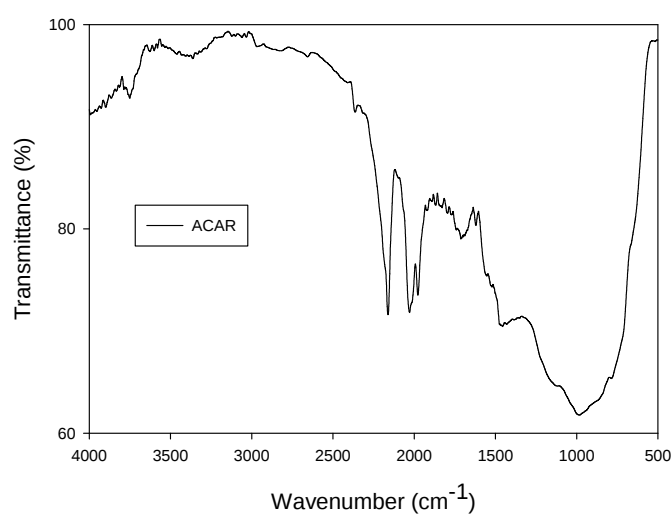


รูปที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140°C (b), AC-CR-SO₃H-160°C (c), AC-CR-SO₃H-180°C (d) และ AC-CR-SO₃H-200°C (e)

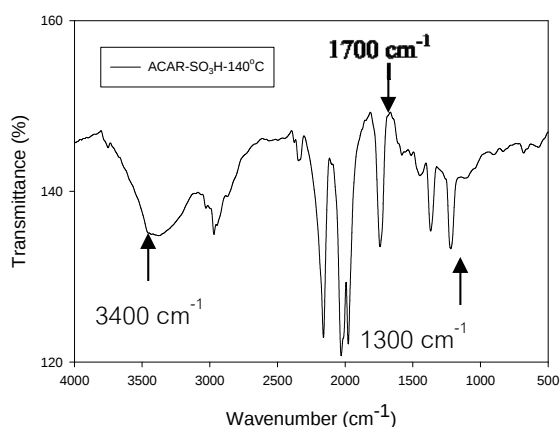
3.1.2. เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

การตรวจสอบโดยเทคนิค FT-IR เพื่อหาหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ของตัวรองรับ AC-CR และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้ พบว่ากระบวนการคาร์บอนไนซ์เซชันภายใต้บรรยากาศ CO₂ ที่อุณหภูมิ 600°C นาน 4 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์ตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่มีลักษณะไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic properties) ได้ โดยสังเกตจาก FT-IR สเปกตรัม (รูปที่ 2.a) จะไม่เห็นพีคที่ความยาวคลื่น 3400 cm⁻¹ ซึ่งแทนหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (O-H) ที่อาจเกิดจากการดูดซับน้ำ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Boonamnuayvitaya และคณะ [3] หลังจากทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับกรด H₂SO₄ เข้มข้น ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนี้ 140°C (รูปที่ 2.b), 160°C (รูปที่ 2.c), 180°C (รูปที่ 2.b) และ 200°C (รูปที่ 2.e) พบว่า ที่ความยาวคลื่นประมาณ 3400 cm⁻¹ ซึ่งแทน Stretching mode ของ O-H ที่เกิดจาก -COOH และ Phenolic OH ส่วนที่ความยาวคลื่นประมาณ 1700 cm⁻¹ แทนหมู่ฟังก์ชัน C=O ของหมู่ -COOH และ ที่ตำแหน่ง 1600 และ 1300 cm⁻¹ แทนหมู่ฟังก์ชัน C=C ของวงแหวนพอลิอะโรแมติก ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR -SO₃H-140°C สำหรับหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนตของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR -SO₃H จะพบที่ตำแหน่งประมาณ 1000 cm⁻¹ เป็น O=S=O Symmetric SO₂ Stretching แบบ

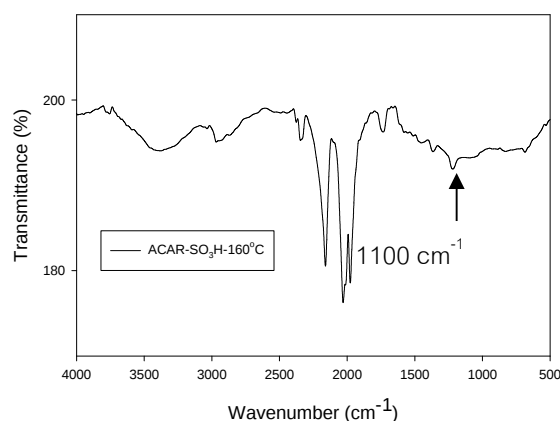
สมมาตร และตำแหน่งที่ 1100 cm^{-1} เป็นการสั่นของ $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ Asymmetric SO_2 Stretching แบบไม่สมมาตร [4] ซึ่งแสดงว่ามีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนต (SO_3H) เกิดขึ้นหลังจากทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันที่ทุกอุณหภูมิ นอกจากนี้ยังพบว่า FT-IR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR - SO_3H - 160°C , AC-CR - SO_3H - 180°C และ AC-CR - SO_3H - 200°C ไม่แตกต่าง ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR - SO_3H - 140°C จะเห็นตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกและซัลโฟเนตที่ชัดเจน ซึ่งผลจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR เป็นการยืนยันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดมีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนตที่เกิดขึ้นกับตัวรองรับ AC-CR อยู่จริง ซึ่งแสดงถึงความเป็นกรดแบบบรอนสเตด (Brønsted acid) จากหมู่ซัลโฟเนตของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความเป็นกรดที่เกิดจากหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกและฟีนอลิกอีกด้วย



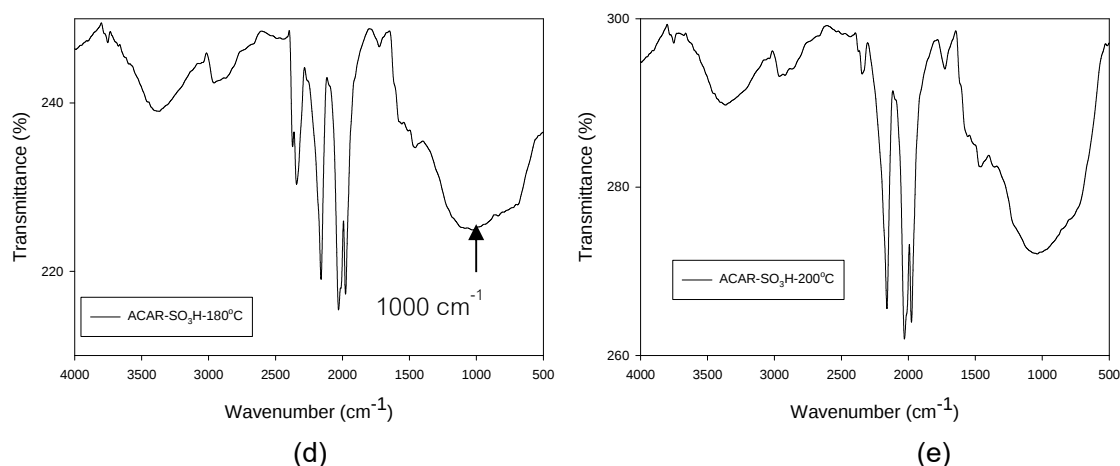
(a)



(b)



(c)



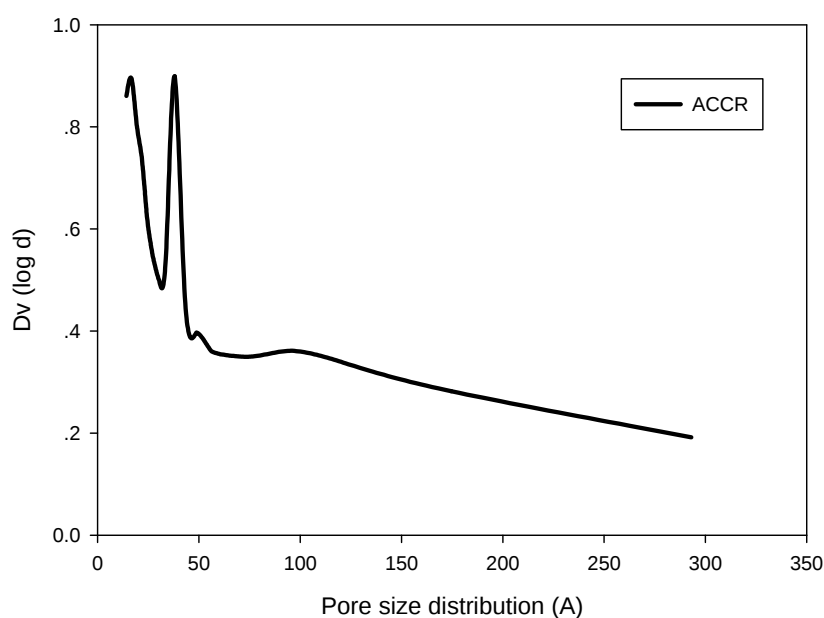
รูปที่ 2 สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140°C (b), AC-CR-SO₃H-160°C (c), AC-CR-SO₃H-180°C (d) และ AC-CR-SO₃H-140°C (e)

3.1.3. เทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (N₂ Adsorption)

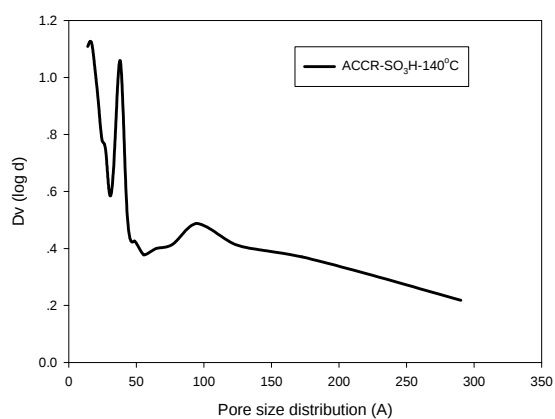
การตรวจสอบโดยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน เพื่อหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ปริมาตรรูพรุน (Pore volume) และขนาดรูพรุน (Pore size) ของตัวรองรับ AC-CR และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังตารางที่ 1 พบว่าตัวรองรับ AC-CR ให้พื้นที่ผิวจำเพาะ 955 m²/g แสดงว่ากระบวนการบอไนซ์เซชันภายใต้บรรยากาศ CO₂ ที่อุณหภูมิ 600°C โดยใช้ ZnCl₂ เป็นสารกระตุ้นสามารถสังเคราะห์ตัวรองรับ AC-CR ที่มีพื้นที่ผิวสูง และมีรูพรุนขนาด 3.4 nm ซึ่งเป็นชนิด Meso-porous material เหมาะสำหรับการเป็นตัวรองรับที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซล และเมื่อสังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนยังไม่คงเปลี่ยนแปลง แสดงว่ากระบวนการคาร์บอนไนซ์เซชันของตัวรองรับใช้อุณหภูมิสูงเพียงพอ (มากกว่า 500°C) ที่จะเพิ่มจำนวนพันธะ C-C ในคาร์บอนแลททิซ (Carbon lattice) ซึ่งป้องกันการ Collapse ของรูพรุนระหว่างกระบวนการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yu และคณะ [5] และ Kitano และคณะ [6] รูปที่ 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 1 สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (AC-CR) และตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (AC-CR-SO₃H) ที่อุณหภูมิต่างๆ

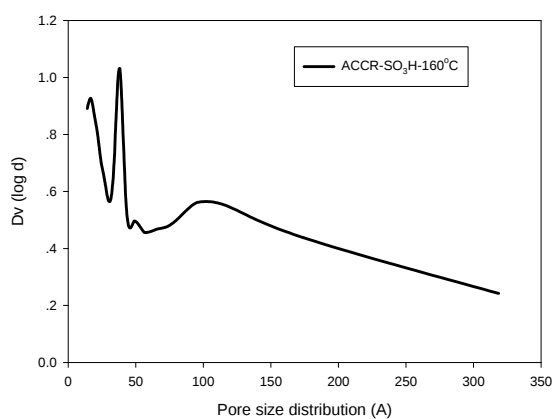
Catalyst	Specific surface area (m ² /g)	Pore size diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
AC-CR	955	3.4	0.8315
AC-CR-SO ₃ H-140°C	1,218	3.35	1.022
AC-CR-SO ₃ H-160°C	1,065	3.79	1.010
AC-CR-SO ₃ H-180°C	992	3.64	0.9035
AC-CR-SO ₃ H-200°C	1,091	3.51	0.9584



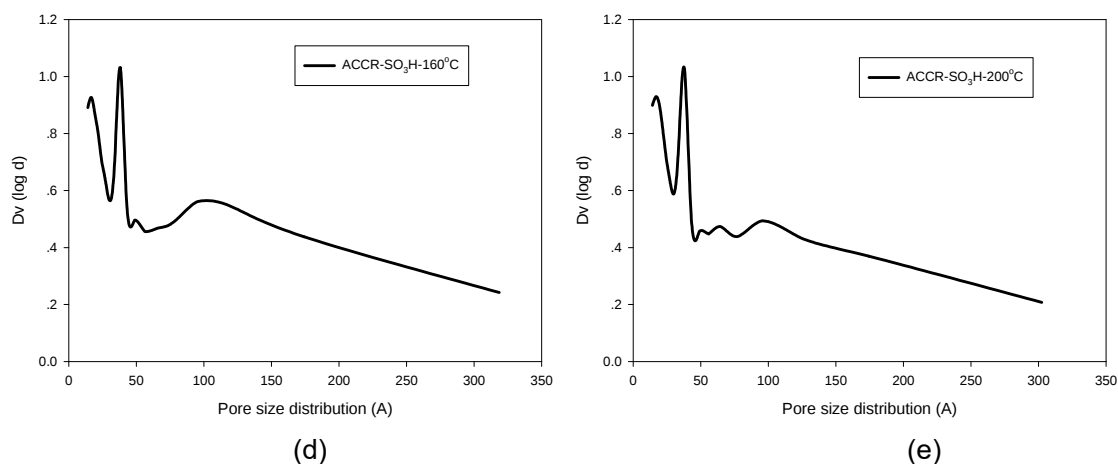
(a)



(b)



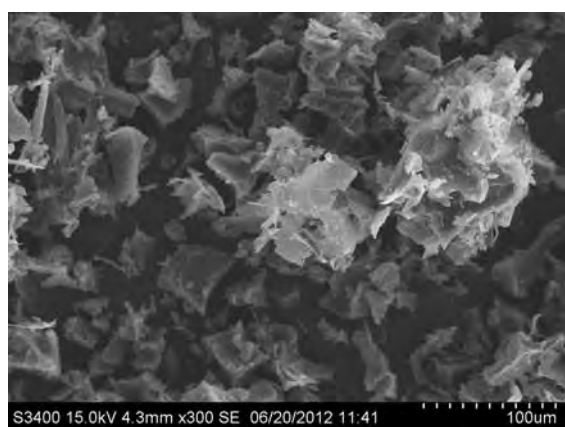
(c)



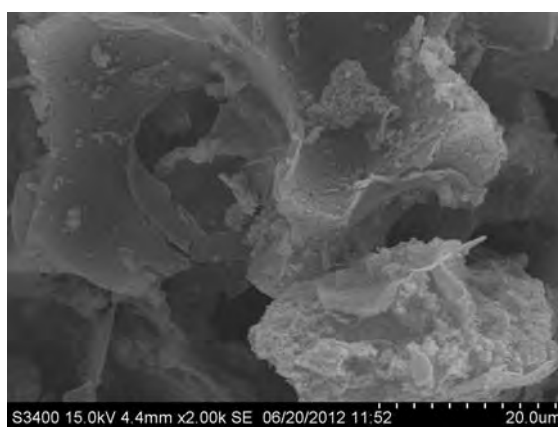
รูปที่ 3 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140°C (b), AC-CR-SO₃H-160°C (c), AC-CR-SO₃H-180°C (d) และ AC-CR-SO₃H-140°C (e)

3.1.4. เทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

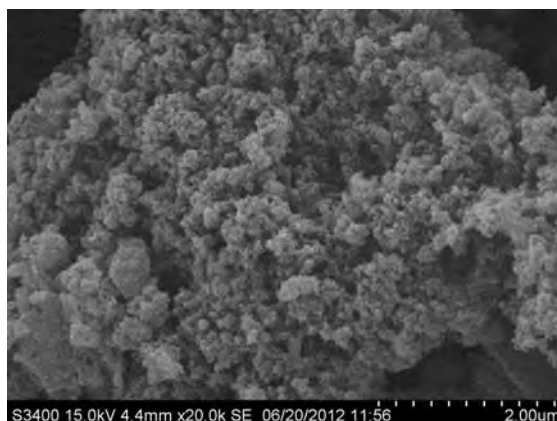
การใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อตรวจสอบลักษณะของพื้นผิว (Morphology) ของอนุภาคและสามารถใช้ประมาณขนาดของอนุภาคตัวรองรับถ่านกัมมันต์และตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ได้ ในการวิเคราะห์ SEM จะต้องสุ่มบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างน้อย 3 จุด เพื่อให้เป็นตัวแทนลักษณะพื้นผิวของตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่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



(a)



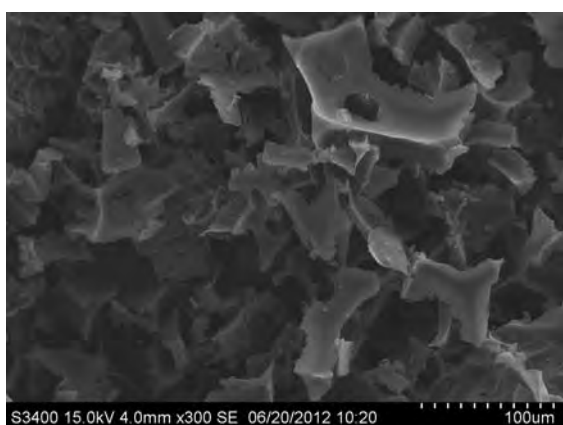
(b)



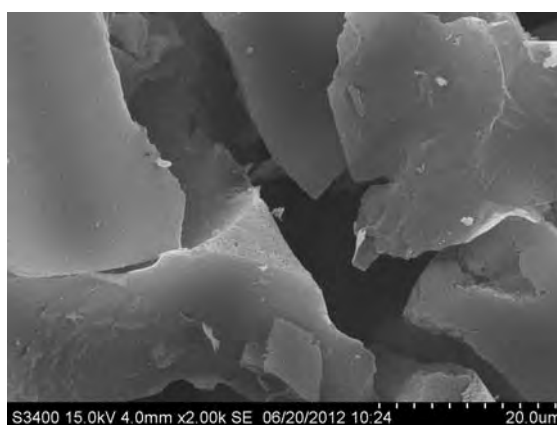
(c)

รูปที่ 4 ภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการถ่ายภาพจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (AC-CR) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ

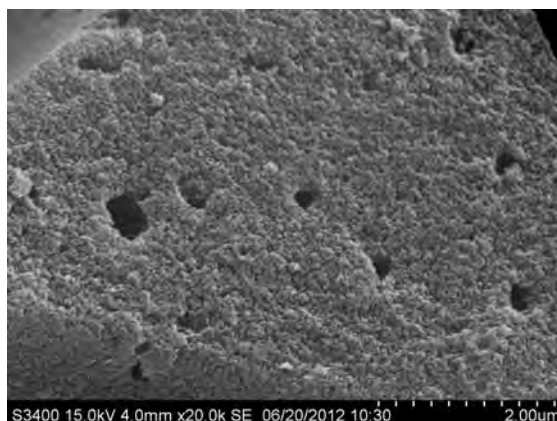
รูปที่ 4 เป็นภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการถ่ายภาพจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ (AC-CR) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ พบว่าตัวรองรับถ่านกัมมันต์กระจายตัวโดยมีขนาดอนุภาคในช่วง 10 – 100 μm โดยขนาดอนุภาคที่ใหญ่อาจเกิดจากการรวมตัวเป็นกลุ่มที่อุณหภูมิต่ำ (Agglomeration) เมื่อใช้กำลังขยายที่เพิ่มขึ้นประมาณ 15,000 เท่า พบว่าตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟมีลักษณะพื้นผิวเป็นรูพรุนสูงเนื่องจากการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟจะใช้การไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600°C ในบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และผ่านการกระตุ้นด้วย ZnCl_2 ซึ่งจะไปทำให้เกิดรูพรุนจำนวนมากบริเวณพื้นผิวของกากกาแฟ ซึ่งสอดคล้องกับขนาดของพื้นที่ผิวของตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟโดยใช้สมการ BET



(a)

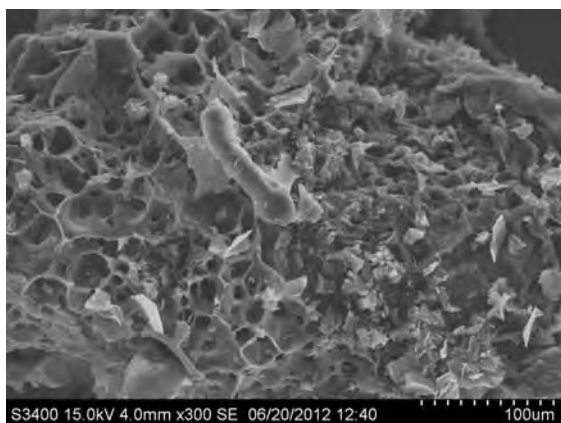


(b)

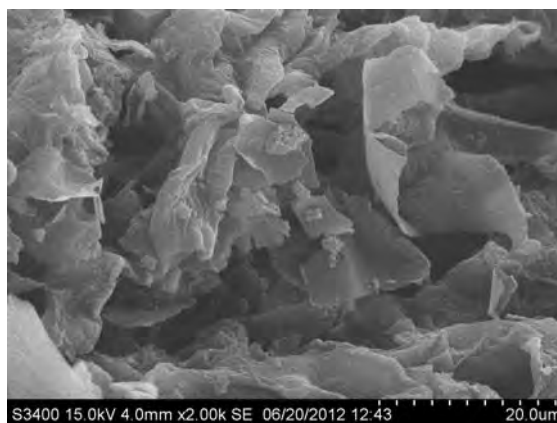


(c)

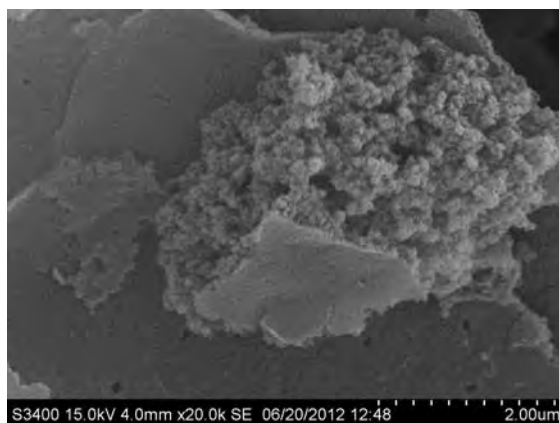
รูปที่ 5 ภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 140°C (AC-CR-SO₃H-140°C) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ



(a)

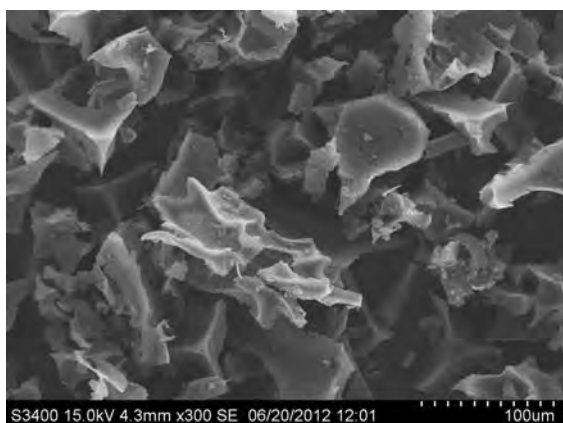


(b)

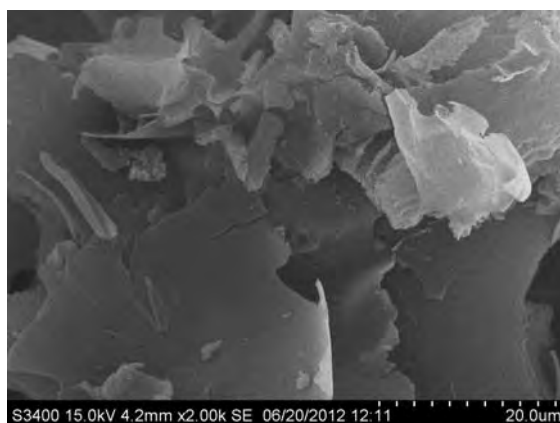


(c)

รูปที่ 6 ภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 160°C (AC-CR-SO₃H-160°C) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ



(a)

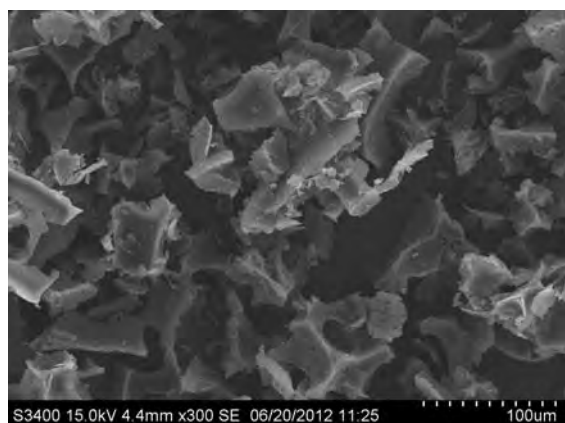


(b)

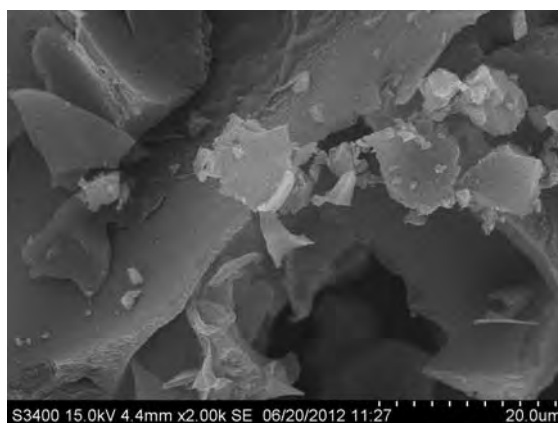


(c)

รูปที่ 7 ภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 180°C (AC-CR-SO₃H-180°C) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ



(a)



(b)



(c)

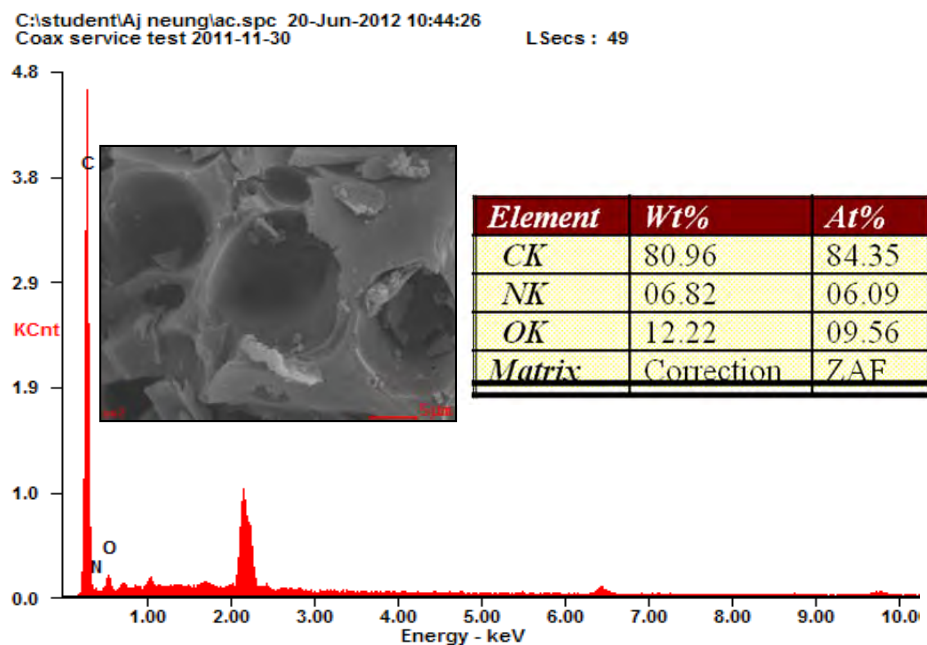
รูปที่ 8 ภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 200°C (AC-CR-SO₃H-200°C) (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า ตามลำดับ

จากรูปที่ 5 ถึง 8 เป็นภาพจากการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่ (a) กำลังขยาย 300 เท่า (b) กำลังขยาย 2,000 เท่า (c) กำลังขยาย 15,000 เท่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 140, 160, 180 และ 200°C ตามลำดับ พบว่าการเติมหมู่ซัลโฟเนตโดยใช้ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของกรด H₂SO₄ ที่อุณหภูมิต่างๆ จะทำให้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีความเป็นผลึกและมีรูพรุนมากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวรองรับถ่านกัมมันต์ โดยมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 50 – 100 μ m เนื่องมาจากปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของกรด H₂SO₄ ทำให้เกิดการเรียงตัวที่เป็นระเบียบของอนุภาคและมีความเป็นรูพรุนมากขึ้น สำหรับผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพบว่าอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันสูงขึ้น มีแนวโน้มจะทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์มีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นจะเห็นเป็นลักษณะแบบแผ่นกราฟีนที่เป็นระเบียบมากขึ้น ซึ่งความเป็นผลึกจะมีแนวโน้มสวนทางกับความเป็นรูพรุน โดยสังเกตได้จากภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า

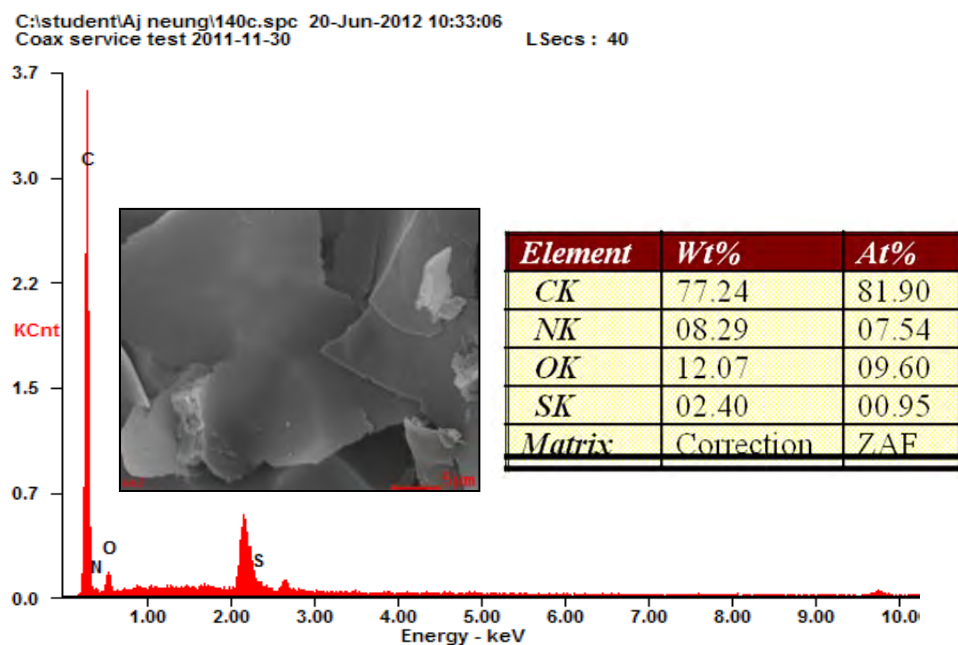
3.1.5. เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)

ปริมาณซัลเฟอร์เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระเนื่องจากซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบของหมู่ซัลโฟเนต (SO₃H) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไว ดังนั้นจึงต้องมีการตรวจสอบปริมาณซัลเฟอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ และศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณซัลเฟอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย โดยในงานวิจัยนี้ใช้

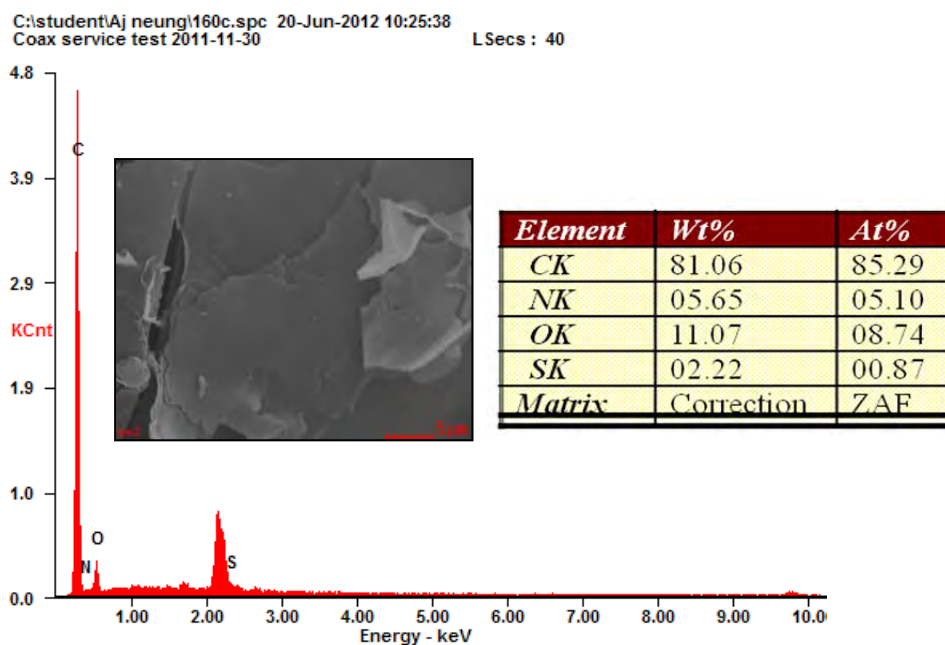
เทคนิคสเปกโทรสโกปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) เพื่อหาปริมาณธาตุต่างๆ บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ประกอบด้วยธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์



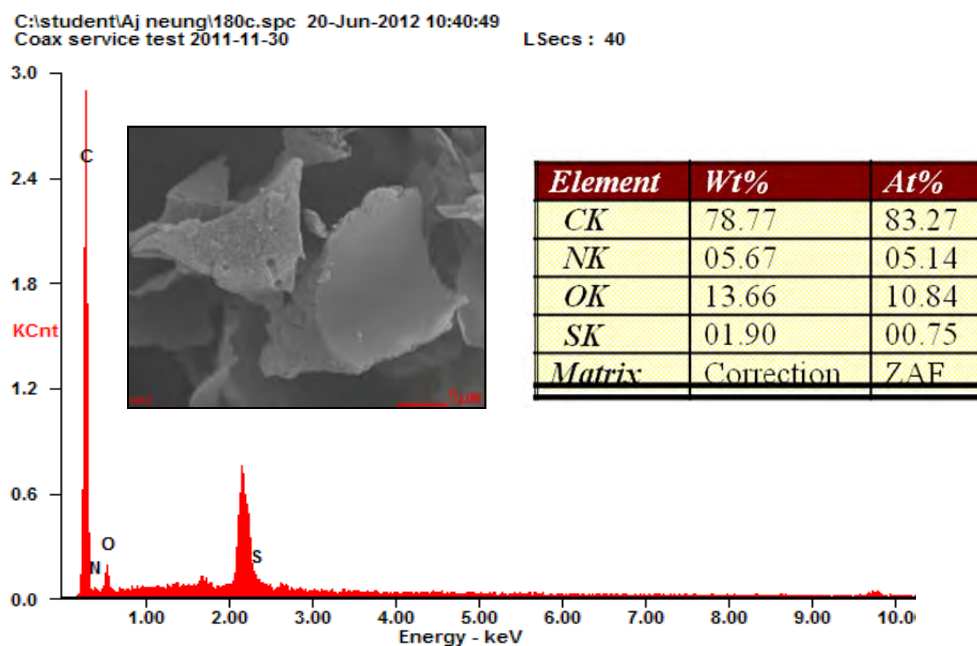
รูปที่ 9 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (AC-CR) กำลังขยาย 5 เท่า



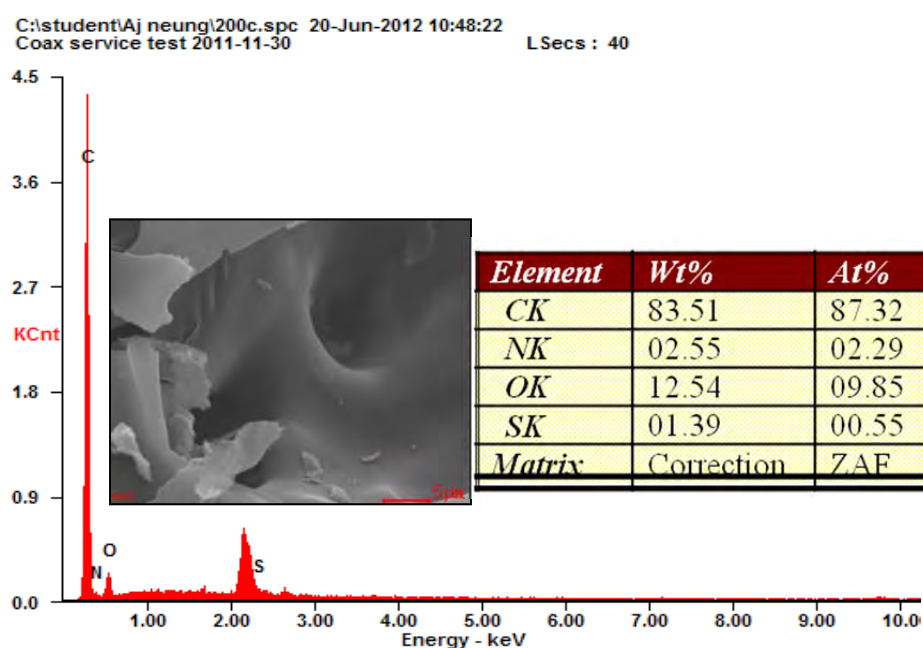
รูปที่ 10 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 140°C (AC-CR-SO₃H-140°C) ที่กำลังขยาย 10 μ m



รูปที่ 11 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 160°C (AC-CR-SO₃H-160°C) ที่กำลังขยาย 10 μ m



รูปที่ 12 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 180°C (AC-CR-SO₃H-180°C) ที่กำลังขยาย 10 μ m



รูปที่ 13 ภาพจากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่อุณหภูมิ 200°C (AC-CR-SO₃H-200°C) ที่กำลังขยาย 10 μ m

จากการตรวจสอบองค์ประกอบธาตุโดยใช้แผนภาพของเทคนิคสเปกโทรสโกปีกระจายพลังงานโดยใช้รังสีเอกซ์ (EDX mapping) โดยการวัดค่าที่บริเวณต่างๆ ของตัวรองรับ (รูปที่ 9) และตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 10 – 13) พบว่ามีปริมาณองค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์เปลี่ยนไปเล็กน้อยเท่านั้น (น้อยกว่า 0.1%) แสดงว่าตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกันมาก (Homogeneous composition) โดยจุดที่มีการวิเคราะห์อ้างอิงจากวิธี ZAF (Z =atomic weight, A =adsorption และ F =fluorescence) จากผลของ EDX จะได้ปริมาณซัลเฟอร์ซึ่งเป็นตำแหน่งว่องไวของหมู่ซัลโฟเนต (SO_3H) เมื่อกำหนดให้ซัลเฟอร์หนึ่งโมเลกุลเกิดเป็นหมู่ซัลโฟเนตหนึ่งโมเลกุล สามารถคำนวณความหนาแน่นของหมู่ซัลโฟเนตสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR- SO_3H -140°C, AC-CR- SO_3H -160°C, AC-CR- SO_3H -180°C และ AC-CR- SO_3H -200°C มีค่า 0.75, 0.61, 0.59 และ 0.43 mmol/g.cat ตามลำดับ

3.1.6. เทคนิคการแลกเปลี่ยนประจุโดยการไทเทรต (Ion Exchange Titration)

เป็นเทคนิคที่ใช้หาปริมาณของกรดหรือความหนาแน่นกรดรวม (Total acid site density) โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งไปแลกเปลี่ยนประจุกับสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ที่รู้ความเข้มข้นและปริมาตรที่แน่นอน จากนั้นนำสารละลายที่ได้จากการแลกเปลี่ยนประจุมาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่รู้ความเข้มข้นที่แน่นอน ทำให้ทราบปริมาณกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากตารางที่ 2 ค่าความหนาแน่นกรดเฉพาะของหมู่ SO_3H ซึ่งเป็นกรดแบบบรอนสเตดได้จากการนำตัวรองรับถ่านกัมมันต์ไปทำปฏิกิริยากับกรด H_2SO_4 ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่คำนวณได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR- SO_3H -140°C จะให้ค่ามากที่สุดเท่ากับ 0.75 mmol/g.cat แต่อย่างไรก็ตามค่าความหนาแน่นรวมของกรดเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR- SO_3H -140°C มีค่ามากที่สุดเท่ากับ 1.011 mmol/g.cat เนื่องจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR- SO_3H อาจมาจากหมู่ของฟีนอลิก (Phenolic -OH) และคาร์บอกซิลิก (Carboxylic -COOH) ที่เกิดพันธะบนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสอดคล้องกับงานของ Aldana-Perez และคณะ [7] เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR- SO_3H ที่สังเคราะห์ได้จะมีความหนาแน่นกรดรวมมากกว่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาแนฟฟิออน เอ็นอาร์ 50 (Nafio NR50) แต่มีความหนาแน่นกรดรวมน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจากซัลโฟเนตจากถ่านกัมมันต์ในงานวิจัยของ Xiao-Yan Liu [8] เนื่องจากความหนาแน่นกรดเริ่มต้นของตัวรองรับที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีค่าน้อยกว่าค่าความหนาแน่นกรดของ Xiao-Yan Liu ประมาณ 10 เท่า และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอร์ลิส-15 (Amberlyst-15) และกรด H_2SO_4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความเป็นกรดน้อยกว่าประมาณ 4 เท่า และ 20 เท่า ตามลำดับ

ตารางที่ 2 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

Catalyst	Specific surface area (m^2/g)	SO_3H 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	0.75	0.946
AC-CR-SO ₃ H- 160°C	1,065	0.69	0.931
AC-CR-SO ₃ H- 180°C	992	0.59	1.011
AC-CR-SO ₃ H- 200°C	1,091	0.43	0.993
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

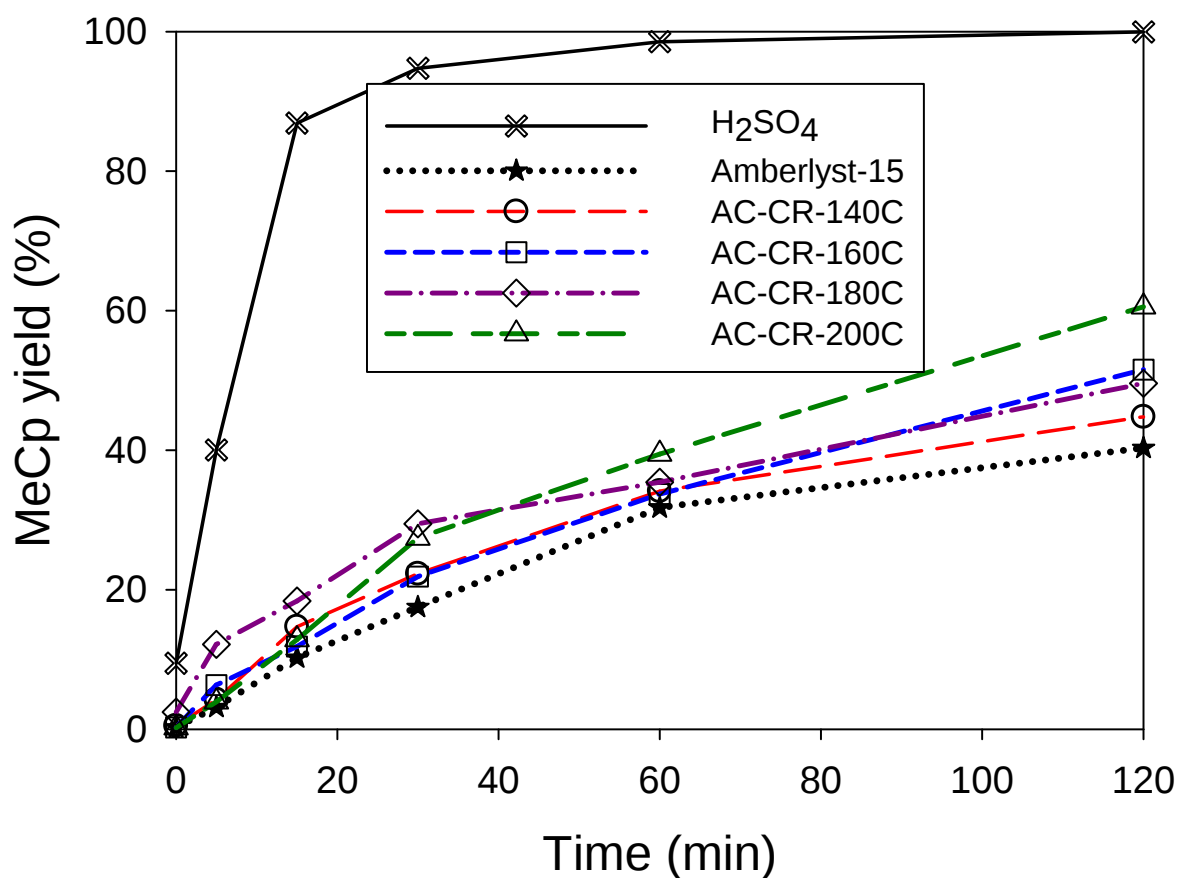
^c Xiao-Yan Liu, H. et al. [8]

^d Janaun J. and N. Ellis. [9]

3.2. ศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่สังเคราะห์ได้

3.2.1. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริลิกที่อุณหภูมิ 60°C

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญปฏิกิริยาหนึ่งในการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นไบโอดีเซล เป็นการบำบัดน้ำมันหรือไขมันเบื่องตัน ก่อนนำไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริลิกที่อุณหภูมิ 60°C โดยใช้อัตราส่วนเชิงโมลของกรดคาพริลิกต่อเมทานอลเท่ากับ 1 ต่อ 3 และตัวตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง 5% โดยน้ำหนักของกรดคาพริลิก



รูปที่ 14 การเปรียบเทียบค่าผลได้ของเมทิลคาพิเลท (MeCp) ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60°C ของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ กับตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 และตัวเร่งปฏิกิริยากรด H₂SO₄

จากรูปที่ 14 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-200°C สามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพิริกได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140°C, AC-CR-SO₃H-160°C และ AC-CR-SO₃H-180°C โดยให้ค่าผลได้ของเมทิลคาพิเลท 60.5% ที่ 2 h การที่ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-200°C สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิอื่น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-200°C มีความหนาแน่นกรดค่อนข้างสูง และมีความหนาแน่นของหมู่ซัลโฟเนตน้อยที่สุด และมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนค่อนข้างสูง ซึ่งแนวโน้มของความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนดังตารางที่ 2 แต่อย่างไรก็ตามปัจจัยที่ส่งผลโดยตรงต่อการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันคือความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อเปรียบเทียบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเรซินที่มีหมู่ซัลโฟเนตเหมือนกับตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ทั้งหมด (AC-CR-SO₃H-140°C, AC-CR-SO₃H-160°C, AC-CR-SO₃H-180°C และ AC-CR-SO₃H-200°C) จะได้ค่าผลได้ของเมทิลคาพิเลทที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 แต่เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ (กรด H₂SO₄) จะให้ค่าความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันน้อยกว่าอาจเป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยากรด H₂SO₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นกรดสูงสุด ประมาณ 20.4 mmol H⁺/g และเมื่อเปรียบเทียบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาในรูปของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (Initial rate of reaction) ซึ่งหาได้จากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่ค่าการเปลี่ยนน้อยกว่า 10% พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ให้ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นไม่แตกต่างกันนัก (ประมาณ 15%) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-180°C จะให้ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น และค่าความถี่ผันเวียนเริ่มต้น (Initial Turn over frequency, Initial TOF) มากที่สุด และตัวเร่ง C-CR-SO₃H-160°C มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นและค่าความถี่ผันเวียนเริ่มต้นต่ำที่สุด สอดคล้องกับค่าความหนาแน่นกรดรวมและค่าความหนาแน่นกรดของหมู่ซัลโฟเนตของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นกรดรวมสูงจะให้ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นและความถี่ผันเวียนเริ่มต้นสูง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จะให้ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 ประมาณ 30% ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Geng และคณะ [10] ที่สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Ph-SO₃H บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาด Mesopore แต่เมื่อพิจารณาค่าการเปลี่ยนของกรดคาพิริก ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-180°C ให้ค่าการเปลี่ยนของกรดคาพิริกที่ 2 h น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-200°C ทั้งนี้เนื่องจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-180°C มีค่าความหนาแน่นกรดสูงสุดทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้นได้อย่างรวดเร็ว (อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นและค่าความถี่ผันเวียนเริ่มต้นสูงที่สุด) แต่อาจทำให้ง่ายต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากการเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยา (Poisoning) ที่เกิดจากน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันไปเกาะที่ตำแหน่งว่องไว ทำให้ตำแหน่งว่องไวลดลง สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟที่เตรียมจากปฏิกิริยาซัลโฟเนชันโดยใช้กรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิ 180 และ 200°C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการใช้เร่งปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซล

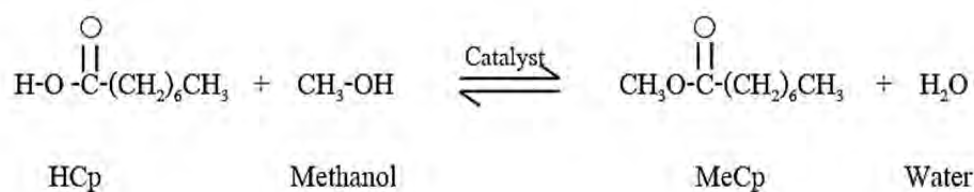
ตารางที่ 3 เปรียบเทียบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

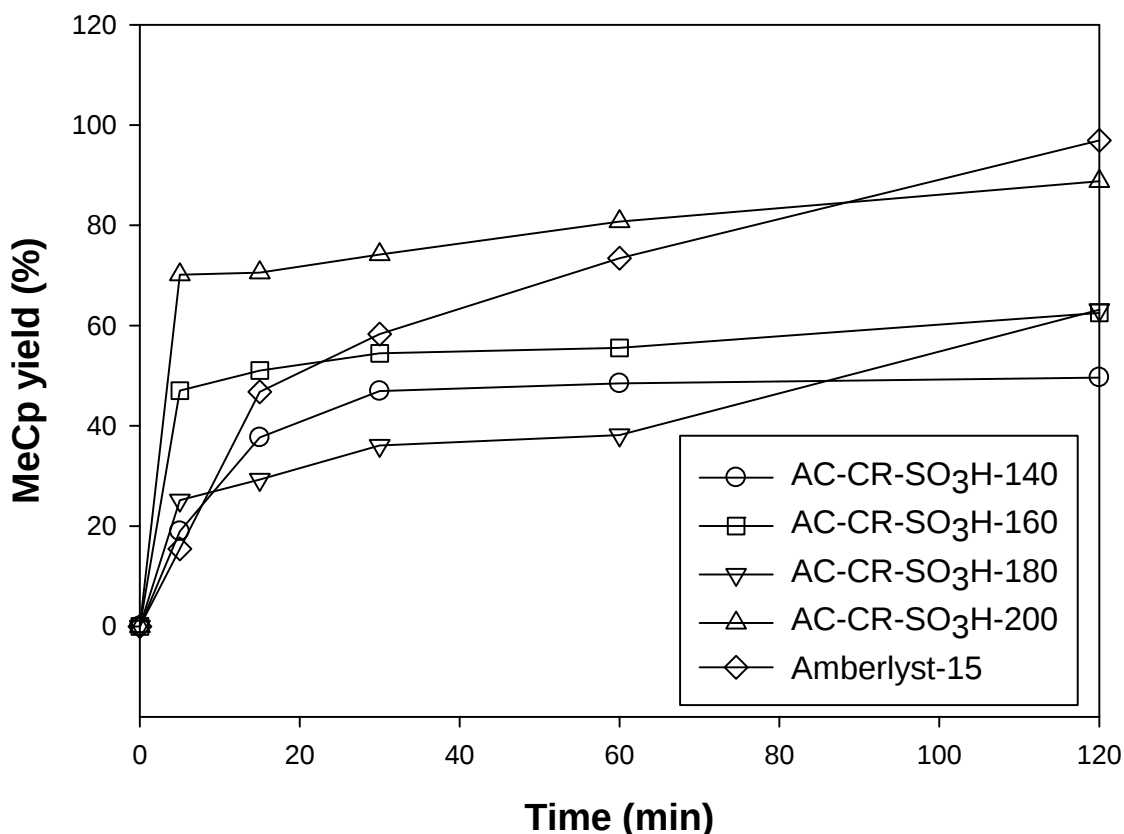
Catalyst	HCp conversion (%) at 2h	Initial rate (mmol/L-min)	Initial rate (mmol/ g.cat-min)	Initial TOF (min ⁻¹)
AC-CR-SO ₃ H- 140°C	44.8	7.526	0.292	0.30879
AC-CR-SO ₃ H- 160°C	51.6	7.406	0.287	0.30876
AC-CR-SO ₃ H- 180°C	49.6	9.978	0.387	0.38307
AC-CR-SO ₃ H- 200°C	60.5	9.125	0.354	0.35667
Amberlyst-15	40.3	6.722	0.226	0.05551
H ₂ SO ₄	99.9	50.925	9.883	0.48446

ปีที่ 2

3.2.2. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาพริลิก (HCp) ที่อุณหภูมิ 130°C ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเกิดจากกรดคาพริลิก 1 โมล ทำปฏิกิริยากับเมทานอล 1 โมล ได้ผลิตภัณฑ์ คือ เมทิลคาพริเลท (MeCp) หรือไบโอดีเซล 1 โมล ดังสมการข้างล่าง โดยมีตัวเร่งในปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้เร็วขึ้น เพื่อเพิ่มผลได้ของ MeCp จึงศึกษาการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ที่อุณหภูมิ 130°C ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาคโดยใช้อัตราการป้อนเมทานอล 116 $\mu\text{L}/\text{min}$ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักของ HCp และเปรียบเทียบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้และตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15

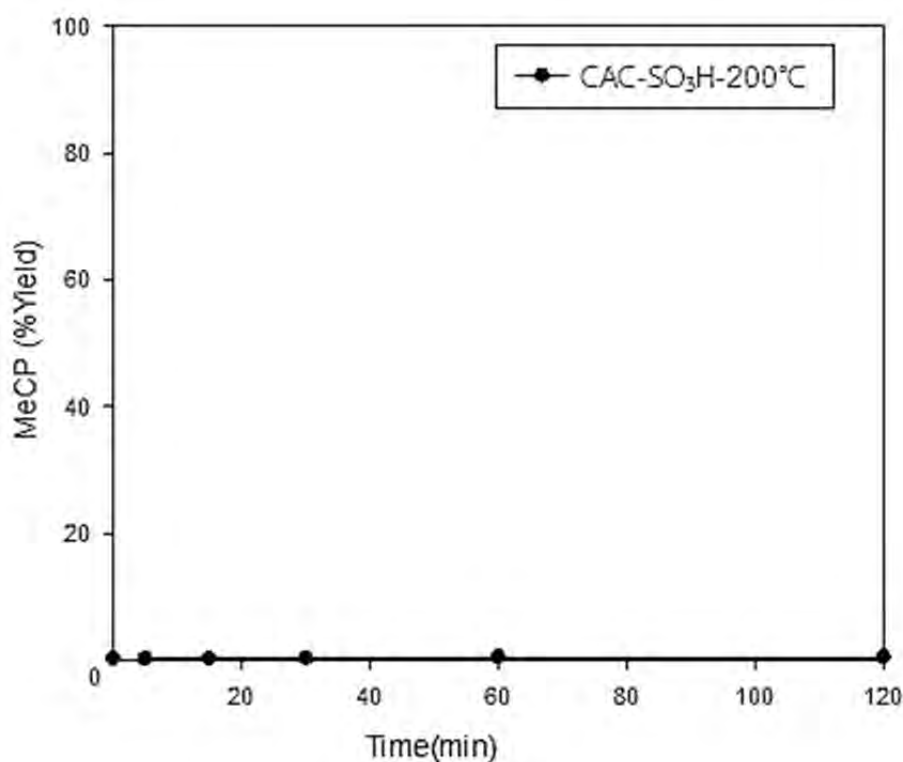




รูปที่ 15 MeCp yield (%) ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ที่อุณหภูมิ 130°C โดยใช้อัตราการป้อนเมทานอล 116 $\mu\text{L}/\text{min}$ ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 140 160 180 และ 200°C จำนวน 5% และ Amberlyst-15 จำนวน 5% โดยน้ำหนักของ HCp

จากรูปที่ 15 เป็นการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ที่อุณหภูมิ 130°C โดยใช้อัตราการป้อนเมทานอล 116 $\mu\text{L}/\text{min}$ และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 140 160 180 และ 200°C จำนวน 5% โดยน้ำหนักของน้ำมันซึ่งให้ค่าผลได้ของ MeCp เท่ากับ 49.6, 62.5, 63.1 และ 88.7% ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 จำนวน 5% โดยน้ำหนักของน้ำมันซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนของ HCp สูงสุดเท่ากับ 96.9% ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ให้ค่าผลได้ของ MeCp ใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 15

จากค่าการเปลี่ยนของ HCp นี้ ทำให้ทราบว่าความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่ใช้อุณหภูมิ 200°C ในการสังเคราะห์มีความว่องไวน้อยกว่ากับตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 ไม่มากนักแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-200°C สามารถเป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับการเลือกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้



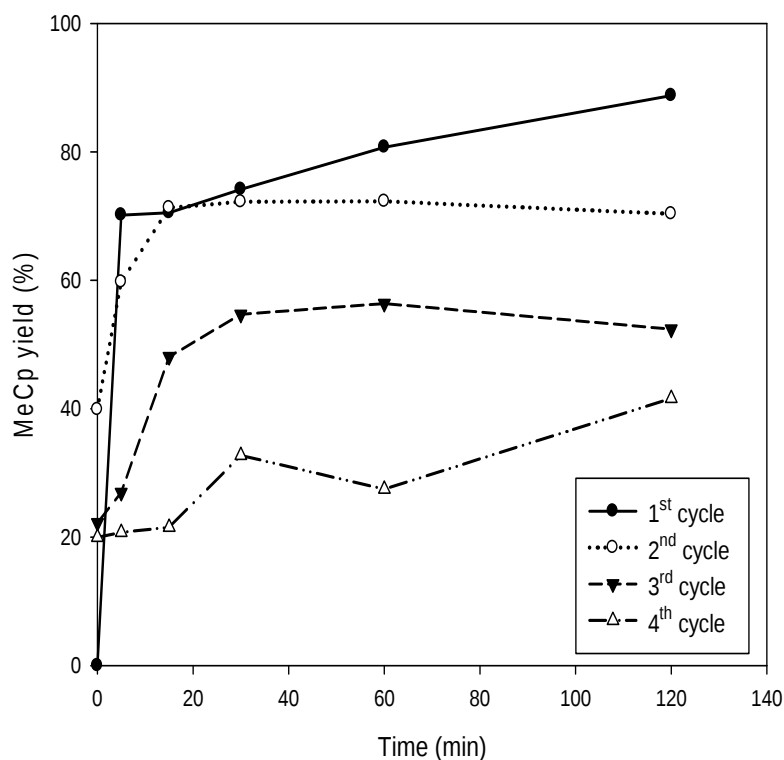
รูปที่ 16 MeCp yield (%) ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ TCp ที่อุณหภูมิ 130°C โดยใช้อัตราการป้อนเมทานอล 116 $\mu\text{L}/\text{min}$ ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 200°C จำนวน 10% โดยน้ำหนักของ TCp

จากรูปที่ 16 ผลจากการวิเคราะห์ GC พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-200°C มีผลได้ของ MeCp ประมาณ 1% ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดวียวิพันธ์ มีขนาดรูพรุนประมาณ 3.5 nm เนื่องจากโมเลกุลของ TCp มีขนาดใหญ่กว่ารูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา [11] อาจทำให้ TCp ซึ่งมีโมเลกุลขนาดใหญ่กว่าเข้าไปทำปฏิกิริยาได้น้อยและอาจบดบังตำแหน่งว่องไวอีกด้วย จึงทำให้ค่าการเปลี่ยนของ TCp ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ในการเร่งปฏิกิริยามีค่าน้อยมาก และเมื่อค่าการเปลี่ยนของ TCp มีค่าการเปลี่ยนต่ำ ทำให้ค่าผลได้ของ MeCp มีค่าน้อยตามไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 15

3.3. การนำตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H กลับมาใช้ซ้ำสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค

การหาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำจำนวน 1, 2 และ 3 ภายใต้ภาวะการเกิดปฏิกิริยาเดียวกัน เพื่อให้รู้ความสามารถในการเร่ง

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H กลับมาใช้ซ้ำในแต่ละครั้ง และเป็นแนวทางในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำเพื่อลดของเสียจากกระบวนการ



รูปที่ 17 ค่าผลได้ของ MeCp ที่เวลาต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ครั้งที่ 1, 2, 3 และ 4 ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค ที่อุณหภูมิ 130°C

จากรูปที่ 17 จะเห็นได้ว่า เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ผลได้ของ MeCp จะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และเมื่อเปรียบเทียบผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ พบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำในแต่ละครั้งลดลง สังเกตได้ผลได้ของ MeCp ในการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 1 สูงถึง 88.77% เมื่อเทียบกับครั้งที่ 2, 3 และ 4 ที่เวลาเดียวกัน โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H มาใช้ซ้ำในครั้งที่ 2 พบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลงมาจากการใช้ครั้งแรก โดยผลได้ของ MeCp ลดลงจากครั้งที่ 1 เท่ากับ 18.42% อาจมีสาเหตุมาจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตำแหน่งที่ว่องไวลดลง แต่อย่างไรก็ตามยังคงมีตำแหน่งว่องไวเหลือบนตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ทำให้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H กลับมาใช้ซ้ำในครั้งที่ 3 ยังคงมีค่าผลได้ของ MeCp ลดลงจากครั้งที่ 1

เท่ากับ 36.39% ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซ้ำครั้งที่ 4 พบว่าผลได้ของ MeCp ลดลงจากครั้งที่ 1 ถึง 47.15% แสดงให้เห็นว่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดการชะละลายตำแหน่งวงไว (Leaching) หรือการสะสม (Deposit) ของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลงในการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีการวิเคราะห์หาสาเหตุการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนต่อไป

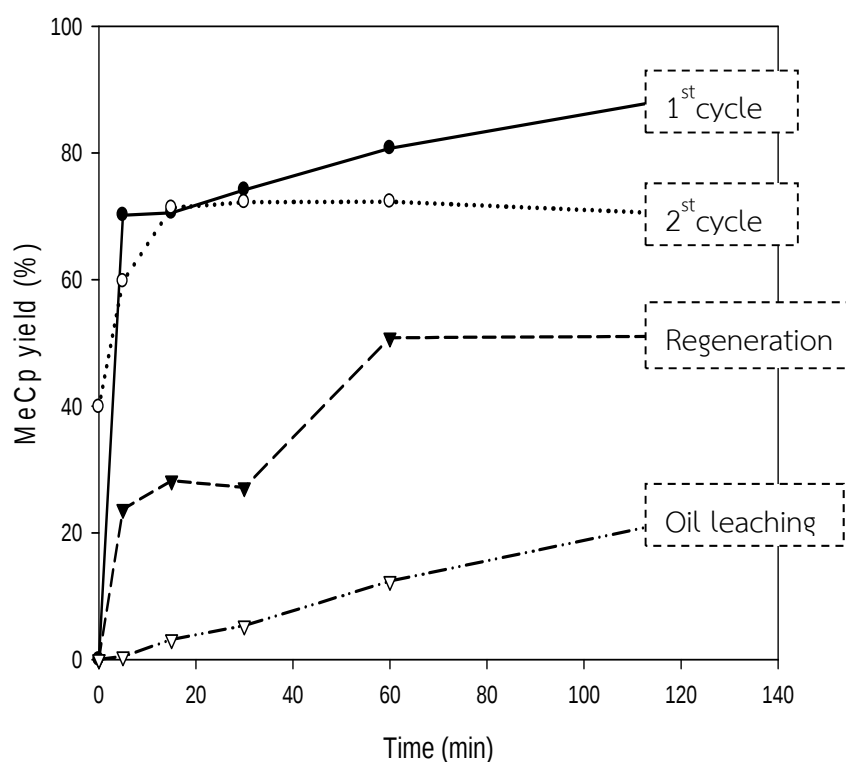
ตารางที่ 4 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H กลับมาใช้ซ้ำที่มีต่อผลได้ของ MeCp และ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น

Catalyst	MeCp yield (%) at 2 h	Initial rate (mol/L min)
1 st Cycle	88.77	0.885
2 nd Cycle	70.35	0.125
3 rd Cycle	52.38	0.112
4 th Cycle	41.62	0.006

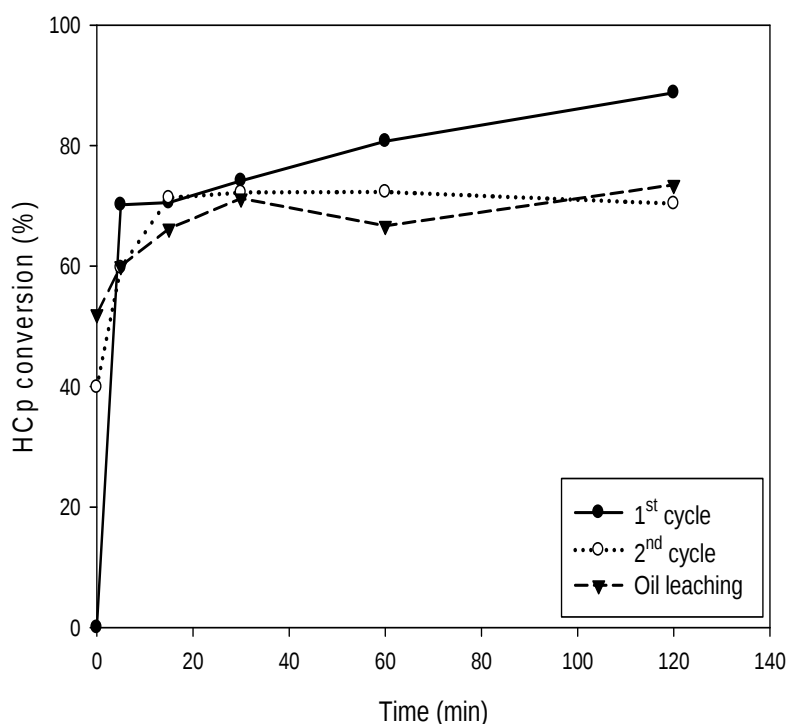
จากตารางที่ 4 แสดงให้เห็นว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นมีค่าลดลงไปเรื่อยๆ โดยเทียบกับครั้งที่ 1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นที่ได้จากครั้งที่ 2, 3 และ 4 จะลดลงเป็น 7, 8 และ 148 เท่า ตามลำดับ ซึ่งผลของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นจะสอดคล้องกับผลได้ของ MeCp โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นจะเป็นค่าที่บอกความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง เนื่องจากไม่คิดผลของสมดุลของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้

3.4. การคืนสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H โดยการล้างด้วยเมทานอล สำหรับปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค

การเสื่อมสภาพตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp อาจจะมีสาเหตุจากการชะละลายของตำแหน่งว่องไว หรือคาร์บอนไปเคลือบบนตำแหน่งว่องไว ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ลดลง ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาวิธีการคืนสภาพให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H เพื่อลดเวลาในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H เนื่องจากสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้



รูปที่ 18 ผลได้ MeCp ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารั้งที่ 1 และ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่คืนสภาพโดยการล้างด้วยเมทานอล และการทดสอบการชะละลายตำแหน่งวงไวของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H โดย HCp ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค ที่ภาวะการเกิดปฏิกิริยาเดียวกัน



รูปที่ 19 ค่าการเปลี่ยน HCp ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารั้งที่ 1 และ 2 และการทดสอบการชะละลายตำแหน่งวงไวยของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H โดย HCp ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค ที่ภาวะการเกิดปฏิกิริยาเดียวกัน

จากรูปที่ 18 จะเห็นได้ว่าเป็นการเปรียบเทียบผลของความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 1 และ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่คืนสภาพ และการทดสอบการชะละลายตำแหน่งวงไวยของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H โดย HCp พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 2 มีผลได้ของ MeCp 70.35% ซึ่งลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 1 แสดงให้เห็นว่ามีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Mo และคณะ [12] ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาใช้ใหม่โดยผ่านการคืนสภาพโดยการล้างด้วยเมทานอล มีผลได้ของ MeCp 51.06% ลดลง 1.74 เท่า เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 1 ซึ่งลดลงมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 2 แสดงให้เห็นว่าการใช้เมทานอลอาจช่วยกำจัดปริมาณสารตั้งต้น และ/หรือผลิตภัณฑ์ที่มาสะสมบนตำแหน่งวงไวยได้ และอาจเป็นตัวชะละลายตำแหน่งวงไวยของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H การทดสอบการชะละลายตำแหน่งวงไวยของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H โดยสารตั้งต้น HCp ส่วนโอกาสที่จะเกิดการชะละลายด้วยเมทานอลมีน้อย เนื่องจากการทำปฏิกิริยาดำเนินการในปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค ซึ่งเมทานอลที่ใช้อยู่ในวัฏภาคแก๊สและมีปริมาณน้อยมาก พบว่ามีผลได้ของ MeCp

22.04% ซึ่งลดลงประมาณ 4 เท่า เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 1 แต่เมื่อวิเคราะห์ข้อมูลจากค่าการเปลี่ยนของ HCp ในรูปที่ 19 พบว่าการทดสอบการชะละลายตำแหน่งวงไวยของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H โดย HCp มีค่าการเปลี่ยน 73.47% ซึ่งใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 2 แสดงให้เห็นว่ามีปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เกิดขึ้นพร้อมกับปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน แต่เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องมือ จึงไม่สามารถวิเคราะห์สารที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยานั้นได้ว่าเป็นสารชนิดใด แต่จากแนวโน้มการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง (130°C) พบว่าในการใช้อุณหภูมิสูงและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จะมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของ HCp เรียกว่าปฏิกิริยา Cracking ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Prado และคณะ [13]

ตารางที่ 5 ผลได้ของการนำตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H กลับมาใช้ซ้ำ โดยผ่านการคืนสภาพด้วยการล้างด้วยเมทานอล

Catalyst	MeCp yield (%) at 2 h	Initial rate (mol/L min)
1 st Cycle	88.77	0.885
2 nd Cycle	70.35	0.125
Regeneration	51.06	0.105

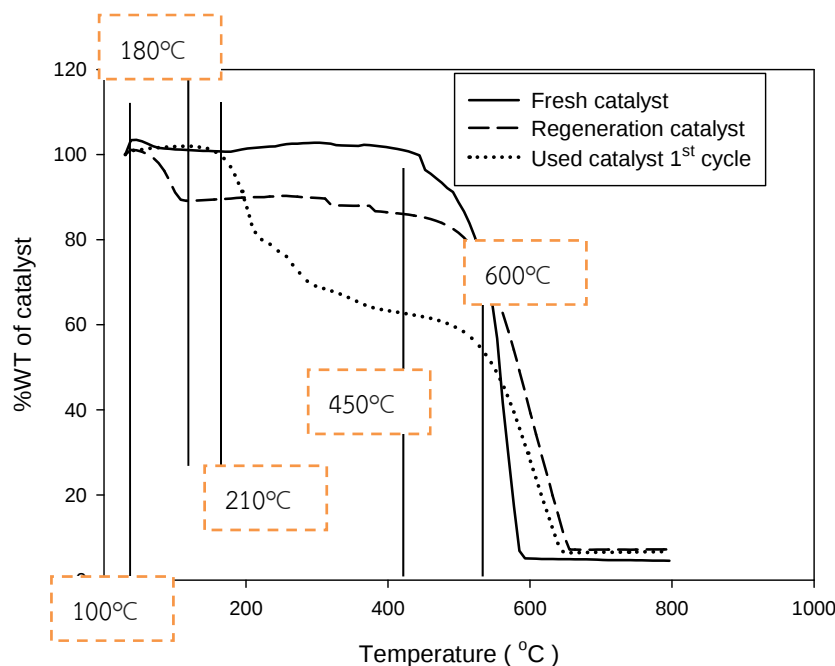
จากตารางที่ 5 แสดงให้เห็นว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นนั้นจะลดลงไปเรื่อยๆ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 1 พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 2 ลดลงประมาณ 7 เท่า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ล้างด้วยเมทานอล ลดลงประมาณ 8 เท่า ซึ่งสอดคล้องกับค่าผลได้ของ MeCp เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง

3.5. สาเหตุการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของ HCp ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค

ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งมีศักยภาพมากในการนำไปคืนสภาพ จึงมีประโยชน์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดของแข็งมีความน่าสนใจเป็นอย่างมาก ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H สามารถหาได้จากการทดลองโดยทำปฏิกิริยาซ้ำหลายครั้งกับสารตั้งต้นใหม่ ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาใช้ซ้ำ ที่เวลา 2 h ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 130°C อัตราการป้อนเมทานอล 116 $\mu\text{L}/\text{min}$ การทำปฏิกิริยาต่อเนื่องแต่ละรอบ พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้กล่าวถึงผลที่เกิดจากการชะละลายตำแหน่งวงไวย และการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาดังนั้นปัจจัยดังกล่าวอาจเกิดจากการทำปฏิกิริยาในรอบก่อนหน้า ที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่ง

ปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H นอกจากนี้ยังเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน อาจเป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ จึงต้องมีการศึกษาสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ โดยใช้เทคนิค FT-IR และเทคนิค TGA \

3.5.1. เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อนโดยสังเกตจากน้ำหนักที่หายไปในระหว่างการให้ความร้อนที่อุณหภูมิในช่วง 30-800°C



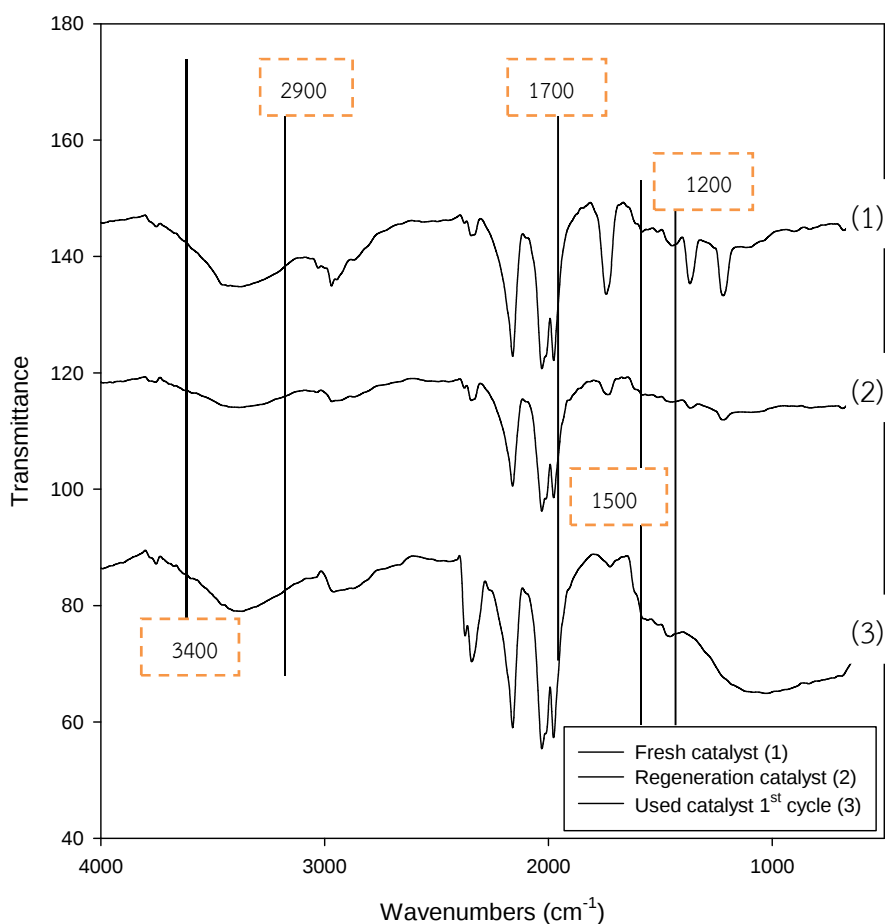
รูปที่ 20 การวิเคราะห์การสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ก่อนการใช้งาน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 1 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการคืนสภาพโดยการล้างด้วยเมทานอล โดยใช้เทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน

จากรูปที่ 20 เมื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ด้วยเครื่อง TGA เพื่อวัดการสูญเสียน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่อุณหภูมิในช่วง 30-800°C โดยวิเคราะห์ในบรรยากาศของแก๊สออกซิเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการใช้งาน มีน้ำหนักค่อนข้างคงที่ตั้งแต่อุณหภูมิเริ่มต้น (30°C) จนถึงอุณหภูมิสุดท้าย (450°C) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ก่อนการใช้งาน จะมีการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 450°C และเกิดการสลายตัวสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 600°C ซึ่งใช้เป็นฐานอ้างอิงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการคืนสภาพโดยการล้างด้วยเมทานอล เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้ครั้งที่ 1 ทดสอบ พบว่าน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 1 ลดลงในช่วงอุณหภูมิ 180-210°C เนื่องจากการ

สูญเสียน้ำที่ดูดซับทางเคมี ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Malek และคณะ [14] และจาก 180-450°C เป็นการสูญเสียน้ำหนักจากไฮโดรคาร์บอนที่ดูดซับทางกายภาพและทางเคมี เพราะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการสะสมของ HCp ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Dias และคณะ [15] เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านคืนสภาพโดยการล้างด้วยเมทานอลมาทดสอบ พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิเริ่มต้นจนถึง 100°C เนื่องจากการสูญเสียน้ำที่เป็นการดูดซับทางกายภาพ จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 100°C จนถึงอุณหภูมิ 450°C เนื่องจากการสูญเสียน้ำที่ดูดซับทางเคมีและไฮโดรคาร์บอนที่ดูดซับทางกายภาพและทางเคมี แต่มีการสูญเสียน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 1 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่คืนสภาพโดยการล้างด้วยเมทานอลสามารถกำจัดการสะสมของคาร์บอนได้ส่วนหนึ่ง แต่ไม่สามารถคืนสภาพได้สมบูรณ์ ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Li และคณะ [16]

3.5.2. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ โดยวิเคราะห์จากหมู่ทำหน้าที่ของสาร/องค์ประกอบที่เกาะบริเวณพื้นที่ผิว หรือเกิดพันธะเคมีกับตัวเร่งปฏิกิริยา

การตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการใช้งาน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 1 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการคืนสภาพโดยการล้างด้วยเมทานอล โดยใช้เครื่องฟูเรียร์-ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ เพื่อสนับสนุนสมมติฐานเกี่ยวกับการดูดซับของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ในช่วงความยาวคลื่น 4000-500 cm⁻¹ ดังแสดงในรูปที่ 21



รูปที่ 21 การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการใช้งาน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 1 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการคืนสภาพโดยการล้างด้วยเมทานอล

จากรูปที่ 21 วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 1 เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งาน สามารถเห็นพิคชัดเจนที่ความยาวคลื่น 1200-1000 cm⁻¹ แสดงถึง SO₂ จำนวน 2 ตำแหน่งคือตำแหน่งที่เป็นการสั่นของโมเลกุล SO₂ สเตรทซิงแบบสมมาตร (Symmetric SO₂ stretching) และตำแหน่งที่ 1500 cm⁻¹ เป็นการสั่นของโมเลกุลสเตรทซิงแบบไม่สมมาตร (Asymmetric SO₂ stretching) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Peng และคณะ [17] พิกที่ความยาวคลื่น 1700 cm⁻¹ แสดงถึงการมีหมู่ C=O ความยาวคลื่น 2900 cm⁻¹ แสดงถึงการมีหมู่ C-H และความยาวคลื่น 3400 cm⁻¹ แสดงถึง O-H แสดงว่าสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือการดูดซับทางกายภาพและเคมีของไฮโดรคาร์บอน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการคืนสภาพโดยการล้างด้วยเมทานอลเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งาน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่คืนสภาพทั้งหมด เนื่องจากยังคงเหลือหมู่ SO₂, C=O, C-H และ O-H ปิดกั้นตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ ซึ่งจะ

เห็นพีคได้อย่างชัดเจน ในช่วง $1200-1000\text{ cm}^{-1}$, 1500 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} และ 3400 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Park และคณะ [18]

4. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

การศึกษาหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนตของตัวรองรับ CAC และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทมิเตอร์ (FT-IR) พบว่า ตัวรองรับ AC-CR และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H เกิดหมู่ฟังก์ชัน SO₂ จำนวน 2 ตำแหน่งคือตำแหน่ง Symmetric SO₂ stretching ที่ 1200 และ 1000 cm^{-1} ตำแหน่ง Asymmetric SO₂ stretching ที่ 1500 cm^{-1} ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดเกิดหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนตที่ตำแหน่งใกล้เคียงกัน

การศึกษาความเป็นผลึกของตัวรองรับ CAC และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ได้ ทุกอนุกรมมีความเป็นผลึกมากกว่าตัวรองรับ AC-CR ซึ่งทั้งตัวรองรับ AC-CR และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ซึ่งมีความเป็นคาร์บอนอสัณฐานและคาร์บอนแผ่นผสมกันอยู่และไม่พบผลึกของหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนต

การศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับ CAC และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ด้วยอนุกรมต่างๆ โดยใช้เทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (N₂ adsorption) พบว่าตัวรองรับ CAC มีพื้นที่ผิว $955\text{ m}^2/\text{g}$ มีขนาดรูพรุน 3.4 nm (34 Å) และมีปริมาตรรูพรุน $0.8315\text{ cm}^3/\text{g}$ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140°C มีพื้นที่ผิวเท่ากับ $1,218\text{ m}^2/\text{g}$ มีขนาดรูพรุนเท่ากับ 3.35 nm (33.5 Å) และมีปริมาตรรูพรุนเท่ากับ $1.022\text{ cm}^3/\text{g}$ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-160°C มีพื้นที่ผิวเท่ากับ $1,065\text{ m}^2/\text{g}$ มีขนาดรูพรุนเท่ากับ 3.79 nm (37.9 Å) และมีปริมาตรรูพรุนเท่ากับ $1.010\text{ cm}^3/\text{g}$ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-180°C มีพื้นที่ผิวเท่ากับ $992\text{ m}^2/\text{g}$ มีขนาดรูพรุนเท่ากับ 3.64 nm (36.4 Å) และมีปริมาตรรูพรุนเท่ากับ $0.9035\text{ cm}^3/\text{g}$ จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้หลังจากทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันทำให้พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและ ปริมาตรรูพรุนมีมากขึ้น ซึ่งขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้จะมีรูพรุนแบบเมโซพอร์ซึ่งจะมีขนาดอยู่ในช่วง $2-50\text{ nm}$ รวมไปถึงตัวรองรับ AC-CR ด้วยเช่นกัน และเมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันแล้วทำให้มีรูพรุนขนาดแมโครพอร์เพิ่มมากขึ้นด้วย

การศึกษาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ด้วยอนุกรมต่างๆ ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคการไทเทรตโดยการแลกเปลี่ยนประจุ พบว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140°C มีค่าความหนาแน่นของกรดรวม (Total acid site density) เฉลี่ยเท่ากับ 0.946 mmol/g.cat ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-160°C มีค่าเท่ากับ 0.931 mmol/g.cat ส่วน

ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-180°C มีค่าเท่ากับ 1.011 mmol/g.cat และตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-200°C มีค่าเท่ากับ 0.993 mmol/g.cat ซึ่งค่าความหนาแน่นของกรดมีค่าสอดคล้องกันกับค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดคาพริลิก

ผลการวิเคราะห์พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากการวิเคราะห์ตัวรองรับ AC-CR พบว่ามีลักษณะที่ไร้รูปทรงพื้นผิวมีรูพรุนปริมาณมากและมีคาร์บอนแผ่นรวมอยู่ด้วย เช่นเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ทั้งหมดซึ่งมีความคล้ายคลึงกันกับตัวรองรับ AC-CR คือมีลักษณะไม่มีรูปร่างที่แน่นอนและมีแผ่นกราฟีนปนอยู่ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาซัลโฟเนตแล้วจะมีแผ่นกราฟีนที่เป็นรูปร่างมากขึ้นเป็นรูปทรงที่เห็นได้ชัดเจนขึ้นกว่าตัวรองรับ AC-CR ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นคาร์บอนอสัณฐานผสมกับคาร์บอนแผ่น นอกจากนี้สามารถคำนวณความหนาแน่นของหมู่ซัลโฟเนตสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-140°C, AC-CR-SO₃H-160°C, AC-CR-SO₃H-180°C และ AC-CR-SO₃H-200°C มีค่า 0.75, 0.61, 0.59 และ 0.43 mmol/g.cat ตามลำดับ

การศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิต่างๆคือ ที่อุณหภูมิ 140 160 180 และ 200°C และตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ที่อุณหภูมิ 130°C ในระบบแบบสามวัฏภาคโดยใช้อัตราส่วนเชิงโมล HCp : MeOH ที่ 1 : 3 ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H และตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst 5% โดยน้ำหนักของ HCp ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-200°C มีค่าการเปลี่ยนแปลงไปของ HCp ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 และยังให้ความว่องไวสูงกว่า สำหรับในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ TCp ที่อุณหภูมิ 130°C ในระบบแบบสามวัฏภาคโดยใช้อัตราส่วนเชิงโมล TCp : MeOH ที่ 1 : 3 ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-200°C 10% โดยน้ำหนักของ TCp พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-200°C มีค่าผลได้ของเมทิลคาพิเลทหรือไบโอดีเซลน้อยกว่า 1% สามารถบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-200°C ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H-200°C สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีเทียบเท่าตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst-15 และสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย

การนำตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H มาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาคซ้ำ (ครั้งที่ 1-4) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H จะมีความว่องไวลดลงตามครั้งการใช้ซ้ำที่เพิ่มขึ้น ซึ่งหาได้จากผลได้ของ MeCp และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น

วิธีการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค โดยการล้างด้วยเมทานอล ไม่สามารถคืนสภาพตัวเร่ง

ปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ เนื่องจากเมทานอลไม่สามารถกำจัดองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนที่สะสมได้หมด นอกจากเมทานอลที่ใช้ในการล้างตัวเร่งปฏิกิริยา $AC-CR-SO_3H$ เป็นสาเหตุของการชะละลายตำแหน่งว่องไวเกิดขึ้น จึงไม่สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $AC-CR-SO_3H$ คืนสภาพโดยล้างด้วยเมทานอลได้สมบูรณ์

สาเหตุการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $AC-CR-SO_3H$ ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ HCp ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค โดยใช้เทคนิค FT-IR และเทคนิค TGA พบว่าเกิดจากการสะสมขององค์ประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งปิดกั้นตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $AC-CR-SO_3H$ ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพ

5. ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีค่าประมาณ 3-4 nm ซึ่งอาจยังมีขนาดเล็กสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ไตรกลีเซอไรด์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่ากรดไขมันอิสระ ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน จึงควรศึกษาภาวะในการเตรียมตัวรองรับ โดยการปรับเปลี่ยนอนุณหภูมิที่ใช้คาร์บอนในซ์ตัวรองรับเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมที่สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่านี้

6. บรรณานุกรม

- [1] M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J.N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, S. Hayashi, Acid-Catalyzed Reactions on Flexible Polycyclic Aromatic Carbon in Amorphous Carbon, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 3039-3045.
- [2] A. Aldana-Perez, L. Lartundo-Rojas, R. Gomez, M.E. Nino-Gomez, Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid, *Fuel*, (2012).
- [3] V. Boonamnuayvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon, The Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Residue, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 37 (2004) 1504-1512.
- [4] W.W. Mar, E. Somsook, Sulfonic-Functionalized Carbon Catalyst for Esterification of High Free Fatty Acid, *Procedia Engineering*, 32 (2012) 212-218.
- [5] J.T. Yu, A.M. Dehkhoda, N. Ellis, Development of Biochar-based Catalyst for Transesterification of Canola Oil, *Energy & Fuels*, 25 (2011) 337-344.
- [6] M. Kitano, K. Arai, A. Kodama, T. Kousaka, K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara, Preparation of a Sulfonated Porous Carbon Catalyst with High Specific Surface Area, *Catal Lett*, 131 (2009) 242-249.
- [7] A. Aldana-Pérez, L. Lartundo-Rojas, R. Gómez, M.E. Niño-Gómez, Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid, *Fuel*, 100 (2012) 128-138.
- [8] X.-Y. Liu, M. Huang, H.-L. Ma, Z.-Q. Zhang, J.-M. Gao, Y.-L. Zhu, X.-J. Han, X.-Y. Guo, Preparation of a Carbon-Based Solid Acid Catalyst by Sulfonating Activated Carbon in a Chemical Reduction Process, *Molecules*, 15 (2010) 7188-7196.
- [9] J. Janaun, N. Ellis, Role of silica template in the preparation of sulfonated mesoporous carbon catalysts, *Appl Catal a-Gen*, 394 (2011) 25-31.
- [10] L. Geng, G. Yu, Y. Wang, Y. Zhu, Ph-SO₃H-modified mesoporous carbon as an efficient catalyst for the esterification of oleic acid, *Applied Catalysis A: General*, 427-428 (2012) 137-144.
- [11] K. Ngaosuwan, E. Lotero, K. Suwannakarn, J.G. Goodwin, P. Praserthdam, Hydrolysis of Triglycerides Using Solid Acid Catalysts, *Ind Eng Chem Res*, 48 (2009) 4757-4767.
- [12] X. Mo, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin, C.Q. Lu, Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts, *J Catal*, 254 (2008) 332-338.

- [13] C.M.R. Prado, N.R. Antoniosi, Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86 (2009) 338-347.
- [14] M.A. Malek, C.S. Chong, FTIR study of H₂O in polyallyl diglycol carbonate, *Vibrational Spectroscopy*, 24 (2000) 181-184.
- [15] A.P.S. Dias, J. Bernardo, P. Felizardo, M.J.N. Correia, Biodiesel production by soybean oil methanolysis over SrO/MgO catalysts: The relevance of the catalyst granulometry, *Fuel Process Technol*, 102 (2012) 146-155.
- [16] Y. Li, F. Qiu, D. Yang, X. Li, P. Sun, Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil, *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 2787-2795.
- [17] L. Peng, A. Philippaerts, X. Ke, J. Van Noyen, F. De Clippel, G. Van Tendeloo, P.A. Jacobs, B.F. Sels, Preparation of sulfonated ordered mesoporous carbon and its use for the esterification of fatty acids, *Catal Today*, 150 (2010) 140-146.
- [18] Y.-M. Park, J.Y. Lee, S.-H. Chung, I.S. Park, S.-Y. Lee, D.-K. Kim, J.-S. Lee, K.-Y. Lee, Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel, *Bioresource Technology*, 101 (2010) S59-S61.

7. ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณค่าจากผล GC

ก.1 การเตรียมตัวอย่าง

เก็บตัวอย่างสารทำปฏิกิริยา (Reaction mixture) 150 μL ใส่ลงในไมโครทิวบ์ (Micro tube) แล้วเติมด้วย 2-โพรพานอล (2-Propanol) 400 μL แล้วหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่องเหวี่ยงแยก (Centrifuge) เพื่อแยกสารทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H

นำสารตัวอย่างจาก microtube 150 μL ใส่ลงในขวดปรับปริมาตร 5 mL เติม Internal standard (Methyl valeate, MeVal) 150 μL แล้วปรับปริมาตรด้วย 2-Propanol

นำสารตัวอย่างจากขวดปรับปริมาตร 1 μL ฉีดเข้าเครื่อง GC

ก.2 การคำนวณค่าจากผล GC

ตารางที่ ก.1 ตัวอย่างข้อมูลดิบของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR-SO₃H ที่อุณหภูมิ 200°C ที่เวลา 60 min ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี GC ผลของการทดสอบความว่องไว ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของ HCp ที่อุณหภูมิ 130°C โดยป้อนเมทานอล 116 $\mu\text{L}/\text{min}$ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของ HCp

Sample	MeOH	INT	MeCp	HCp
time	1.737	7.115	13.224	14.492
Area	158	1232	1844	15191

หาค่า Correct area internal standard (INT)

$$\begin{aligned}
 \text{Corr area INT} &= \text{ค่าเฉลี่ยของ Area INT ที่เวลาต่างๆ} \\
 &= \frac{5136 + 1270 + 1056 + 1130 + 1232 + 2267}{6} \\
 &= 2015.167
 \end{aligned}$$

หาค่า Corr area ของ HCp

$$\text{Area HCp} = 15191$$

$$\begin{aligned}
 \text{Area INT} \quad 1232 \quad \text{ได้ Corr area INT} &= 2015.167 \\
 \text{Area HCp} \quad 15191 \quad \text{ได้ Corr area HCp} &= \frac{15191 \times 2015.167}{1232} \\
 &= 24847.72
 \end{aligned}$$

หาค่าความเข้มข้น (mol/L) ที่ GC

$$\begin{aligned}
 \text{กราฟมาตรฐานของ HCp} \quad y &= 4 \times 10^{-7} X \\
 \text{ความเข้มข้น GC} &= 4 \times 10^{-7} \times \text{Corr area TCp} \\
 &= 4 \times 10^{-7} \times 24847.72 \\
 &= 0.0099 \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

หาความเข้มข้น (mol/L) ที่ Microtube (MC)

ความเข้มข้นที่ GC = ความเข้มข้นที่ขวดปริมาตร (Volumetric flask : VF)

$$\text{จาก} \quad C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_{VF} V_{VF} = C_{MC} V_{MC}$$

$$\begin{aligned}
 0.0099 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 5 \text{ mL} &= C_{MC} \times 0.15 \text{ mL} \\
 C_{MC} &= \frac{0.0099 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 5 \text{ mL}}{0.15 \text{ mL}} \\
 &= 0.33 \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

หาความเข้มข้น (mol/L) ที่สารทำปฏิกิริยา (RM)

$$C_{MC} V_{MC} = C_{RM} V_{RM}$$

$$0.33 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0.55 \text{ mL} = C_{RM} \times 0.15 \text{ mL}$$

$$C_{RM} = \frac{0.33 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0.55 \text{ mL}}{0.15 \text{ mL}}$$

$$= 1.21 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

ก.3 คำนวณค่าการเปลี่ยนของ HCp

คำนวณหาโมลของ HCp 18 g

$$\text{HCp} = \frac{18 \text{ g}}{144.21 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$\text{HCp} = 0.1248 \text{ mol}$$

คำนวณหาปริมาตรของ HCp 18 g

$$V = \frac{18 \text{ g}}{0.91 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}$$

$$V = 19.7802 \text{ mL}$$

คำนวณหาความเข้มข้นของ HCp เริ่มต้น

$$[\text{HCp}] = \frac{0.1248 \text{ mol} \times 1000}{19.7802 \text{ L}}$$

$$[\text{HCp}] = 6.3102 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{คำนวณหา \%HCp conversion} = \frac{[\text{HCp}]_0 - [\text{HCp}]_t}{[\text{HCp}]_0} \times 100$$

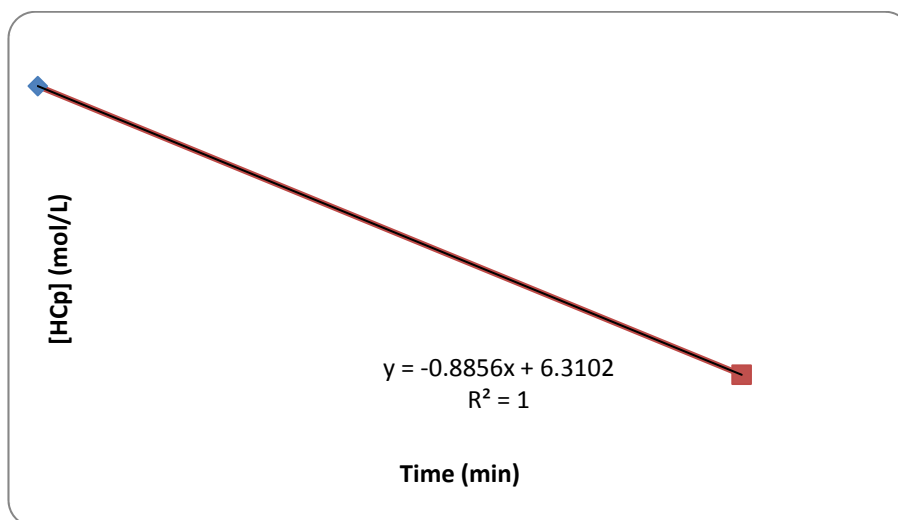
$$\% \text{HCp conversion} = \frac{6.3102 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 1.21 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{6.3102 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \times 100$$

%HCp conversion = 80.82 %

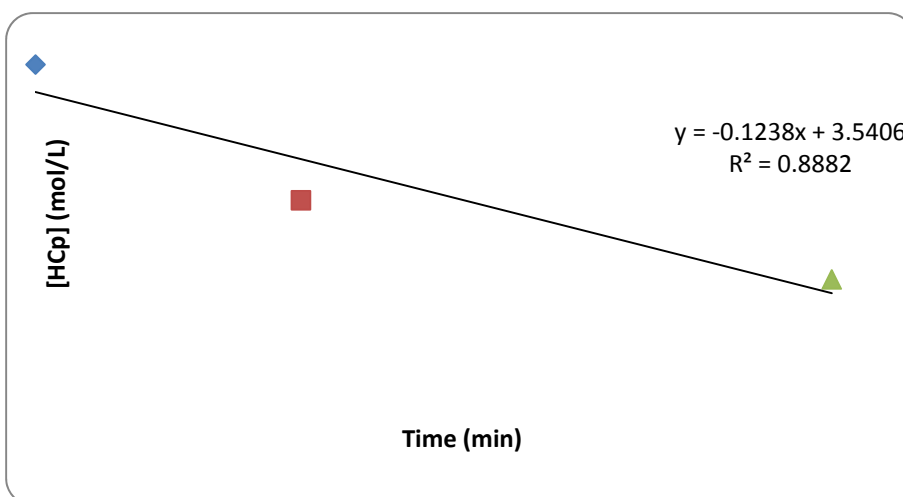
ภาคผนวก ข

การหาค่า Initial rate ของตัวเร่งปฏิกิริยา AC-CR C-SO₃H

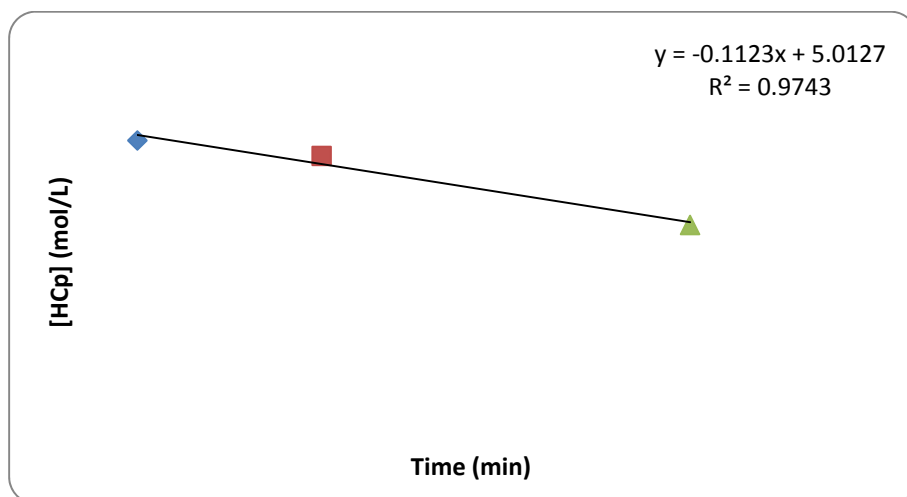
อัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นในหนึ่งหน่วยเวลา



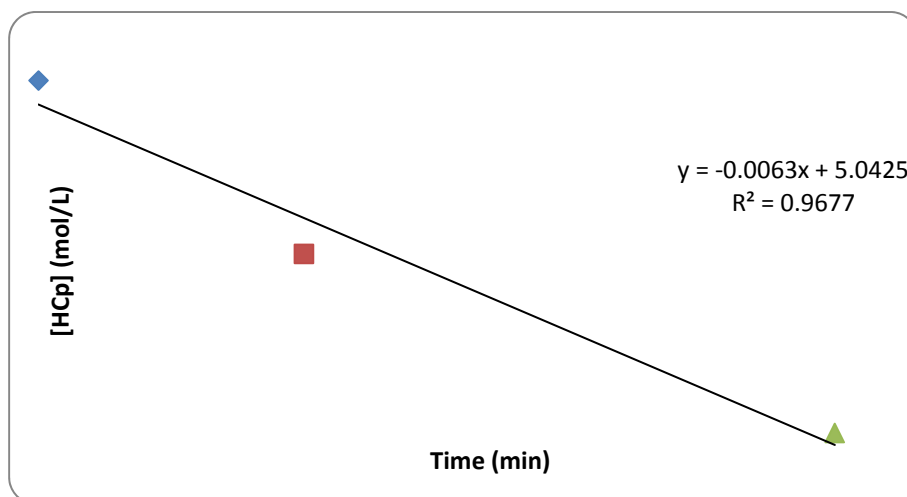
รูปที่ ข.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ HCp กับเวลา ในการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 1



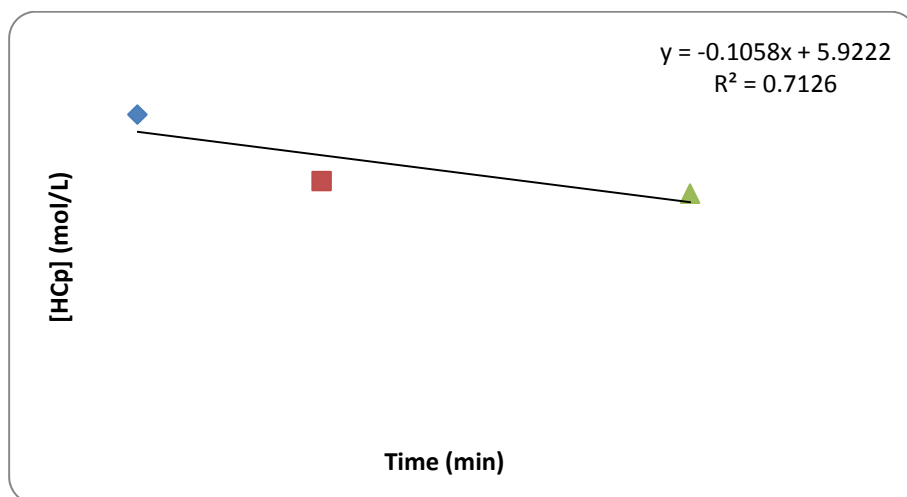
รูปที่ ข.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ HCp กับเวลา ในการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 2



รูปที่ ข.3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ HCp กับเวลา ในการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 3



รูปที่ ข.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ HCp กับเวลา ในการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 4



รูปที่ ข.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ HCp กับเวลา ในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการคืนสภาพโดยการล้างด้วยเมทานอล

ตัวอย่างการคำนวณหา Initial rate (mol/L-min)

จากรูป ข.2 มีความชัน = -0.123 mol/L-min

ดังนั้น Initial rate = 0.123 mol/L-min