

ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในการเร่งปฏิกริยา

บนตัวรองรับที่เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส



นายชินวรานนท์ บุญเกตุ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)

are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL WITH POTASSIUM HYDROXIDE CATALYST

SUPPORTED ON BACTERIAL CELLULOSE ACTIVATED CARBON

Mr. Chinwaranon Boongate



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2016

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโดยใช้
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่
เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส

โดย

นายชินวรานนท์ บุญเกตุ

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โศรดา กนกพานนท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.สุชาดา เกิดผลภักดิ์)

5670999421 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: BACTERIAL CELLULOSE / ACTIVATED CARBON / CHEMICAL ACTIVATION

CHINWARANON BOONGATE: TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL WITH POTASSIUM HYDROXIDE CATALYST SUPPORTED ON BACTERIAL CELLULOSE ACTIVATED CARBON. ADVISOR: ASSOC. PROF. MUENDUEN PHISALAPHONG, Ph.D., 123 pp.

This research has developed the preparation methods of activated carbon from bacterial cellulose (BC) by a one-step chemical activation process using 12 and 24 M of potassium hydroxide (KOH) in water as activating agent at various carbonization temperatures (500, 600 and 700 °C). After the carbonization for 24 h, the activated carbon was cleaned by using hydrochloric acid, washed with deionized water and dried. The characteristics of the activated carbons were investigated for chemical property, structure and morphology. It was found that the optimal conditions for the carbonization were at 24 M KOH at 500-600 °C. It was observed that the pore structure was mostly destroyed with increasing the activation temperature more than 700 °C. The prepared activated carbons had a mostly mesoporous structure with open macro pores size of ~ 1 µm on the surface. The average pore diameter was 22-30 Å with surface area of 350 – 500 m²/g. For the application as KOH catalyst supports for transesterification of palm oil with methanol, the activated carbon was loaded with KOH (10 - 30 wt.%). The operating conditions were out as follows: methanol to oil molar ratio at 15: 1, catalyst loading at 3 wt. % of oil, temperature at 60 °C and reaction time of 3 h. It appears that the catalysts of BC50024M20, BC50024M30, BC60024M20 and BC60024M30 were very effective for the transesterification of palm oil with methanol, with %FAME (fatty acid methyl ester) of 98-100. The potassium hydroxide supported catalyst on activated carbon (KOH/AC) showed higher performance to produce biodiesel from palm oil better than normal KOH catalyst. However, due to KOH leaching during the reaction, the KOH/AC catalyst can be used for only once.

Department: Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year: 2016

กิตติกรรมประกาศ

การจัดทำเล่มวิทยานิพนธ์เล่มนี้ สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีมาโดยตลอด โดยได้รับความช่วยเหลือและการสนับสนุนจาก รองศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ ผู้ซึ่งเป็นอาจารย์ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาตลอดจนแนะนำแนวทางแก้ไขปัญหาต่างๆ ในการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนสำเร็จลุล่วงโดยสมบูรณ์จึงขอกราบขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้

พร้อมทั้งขอกราบขอบพระคุณคณะกรรมการสอบเล่มวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โสรัตดา กนกพานนท์ และอาจารย์ ดร.สุชานดา เกิดผลภัทร กรรมการสอบเล่มวิทยานิพนธ์ ที่ให้ความกรุณาสละเวลามาเป็นคณะกรรมการในการสอบและให้ข้อเสนอแนะแนวทางที่เป็นประโยชน์ ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เจ้าหน้าที่ในศูนย์เครื่องมือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยมหาวิทาลัย และขอขอบคุณเพื่อนๆ และรุ่นพี่ทุกคนที่คอยให้คำปรึกษาและให้กำลังใจตลอดการดำเนินงานวิจัย

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณบิดาและมารดา ผู้ที่ให้ทั้งการสนับสนุนด้านทุนทรัพย์และคอยเป็นกำลังใจให้กับข้าพเจ้าเสมอมา

ขอขอบพระคุณเจ้าของหนังสือ เอกสาร วิทยานิพนธ์ ที่ผู้วิจัยได้อ้างอิง ตลอดจนผู้ที่ให้ความช่วยเหลือสนับสนุนอีกมากมายที่ไม่สามารถกล่าวนามได้ทั้งหมดในที่นี้

คุณค่าและประโยชน์อันเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขออุทิศด้วยความกตัญญู กตเวทิตา แต่บุพการี ผู้มีพระคุณ และครูอาจารย์ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้แก่ผู้วิจัยมาตั้งแต่เริ่มแรกจนถึงปัจจุบัน

สารบัญ

| | หน้า |
|--|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | ง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | จ |
| กิตติกรรมประกาศ..... | ฉ |
| สารบัญ..... | ช |
| สารบัญตาราง..... | ญ |
| สารบัญรูปภาพ..... | ฎ |
| คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ | ฒ |
| บทที่ 1 | 1 |
| บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย | 3 |
| 1.3 ขอบเขตงานวิจัย | 3 |
| 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย..... | 4 |
| 1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย..... | 4 |
| 1.6 การดำเนินงาน | 5 |
| บทที่ 2 | 7 |
| ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 7 |
| 2.1 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)..... | 7 |
| 2.2 การคาร์บอนไนซ์ (Carbonization) ^[7] | 8 |
| 2.3 กระบวนการกระตุ้น (Activation process) ^[5] | 10 |
| 2.3.1 การกระตุ้นทางเคมี (Chemical activation) | 10 |
| 2.3.2 การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation)..... | 12 |

| | |
|--|----|
| 2.4 ลักษณะและโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ ^[37] | 15 |
| 2.5 วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์ (Raw materials) | 19 |
| 2.6 ไบโอดีเซล (Biodiesel) | 21 |
| 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 25 |
| 2.8 มาตรฐานของไบโอดีเซล | 29 |
| บทที่ 3 | 30 |
| วิธีการทดลอง | 30 |
| 3.1 สารเคมี..... | 30 |
| 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ | 31 |
| 3.3 ขั้นตอนการทดลอง | 32 |
| 3.4 ขั้นตอนการเตรียมถ่านกัมมันต์..... | 33 |
| 3.5 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์..... | 36 |
| 3.6 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไบโอดีเซล..... | 36 |
| 3.7 การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาและการนำกลับไปใช้ใหม่..... | 38 |
| 3.8 การตรวจสอบคุณลักษณะ (Characterization)..... | 39 |
| บทที่ 4 | 42 |
| ผลการทดลอง | 42 |
| 4.1 การตรวจสอบคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส | 42 |
| 4.1.1 การตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเครื่อง X-Ray diffraction (XRD)..... | 45 |
| 4.1.2 การตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเครื่อง SEM | 47 |
| 4.1.3 การตรวจสอบคุณลักษณะเพื่อการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว..... | 51 |
| 4.1.4 การตรวจสอบคุณลักษณะหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของถ่านกัมมันต์ | 59 |
| 4.1.5 การตรวจสอบคุณลักษณะการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของถ่านกัมมันต์..... | 63 |

| | |
|--|-----|
| 4.2 การตรวจสอบคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 67 |
| 4.2.1 การตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray | 69 |
| 4.2.2 การตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเครื่อง EDX | 71 |
| 4.2.3 การตรวจสอบคุณลักษณะหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของถ่านกัมมันต์ | 80 |
| 4.2.4 การตรวจสอบคุณลักษณะการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ | 83 |
| 4.3 การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ | 89 |
| บทที่ 5 | 96 |
| สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ..... | 96 |
| 5.1 สรุปผลการทดลอง | 96 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ | 99 |
| รายการอ้างอิง | 100 |
| ภาคผนวก..... | 111 |
| ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ | 123 |

สารบัญตาราง

| | หน้า |
|--|------|
| ตารางที่ 1 การกระตุ้นทางกายภาพโดยแสดงค่าพื้นที่ผิวที่ได้ | 13 |
| ตารางที่ 2 การกระตุ้นทางเคมีโดยแสดงค่าพื้นที่ผิว | 14 |
| ตารางที่ 3 การกระตุ้นทางเคมีโดยแสดงปริมาตรรูพรุน | 18 |
| ตารางที่ 4 การกระตุ้นทางกายภาพโดยแสดงปริมาตรรูพรุน | 19 |
| ตารางที่ 5 ข้อกำหนดทางคุณภาพของไบโอดีเซลตามมาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงาน..... | 29 |
| ตารางที่ 6 องค์ประกอบร้อยละทางเคมีของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ใช้ในการทดลอง ^[73] | 30 |
| ตารางที่ 7 ลักษณะของรูพรุนและค่าพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส | 51 |
| ตารางที่ 8 ตำแหน่งเลขคลื่นของอินฟราเรดสเปกตรัม และหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของถ่านกัมมันต์..... | 61 |
| ตารางที่ 9 ตำแหน่งเลขคลื่นของอินฟราเรดสเปกตรัมซึ่งแสดงหมู่ฟังก์ชันออกซิเจน ^[95] | 62 |
| ตารางที่ 10 อุณหภูมิและร้อยละของมวลที่ลดลงของถ่านกัมมันต์ | 65 |
| ตารางที่ 11 ร้อยละปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนตัวรองรับด้วยเทคนิค EDX | 78 |
| ตารางที่ 12 ตำแหน่งเลขคลื่นของอินฟราเรดสเปกตรัมและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา.. | 82 |
| ตารางที่ 13 อุณหภูมิและร้อยละที่ลดลงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนถ่านกัมมันต์ | 86 |
| ตารางที่ 14 ร้อยละของไดโพลแอสเซียมออกไซด์และโพแทสเซียมคาร์บอเนตที่เกิดขึ้น | 87 |
| ตารางที่ 15 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแต่ละครั้ง | 89 |
| ตารางที่ 16 องค์ประกอบทางเคมีของปริมาณธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก) ด้วยเครื่อง XRF..... | 95 |
| ตารางที่ 17 Histogram ที่ได้จากเครื่อง HPLC | 113 |
| ตารางที่ 18 HPLC ใน Retention time ต่างๆ ของการทำปฏิกิริยาในรอบแรก | 118 |
| ตารางที่ 19 HPLC ใน Retention time ต่างๆ ของการทำปฏิกิริยาในรอบที่ 2 และ รอบที่ 3 | 120 |

สารบัญรูปภาพ

| | หน้า |
|--|------|
| รูปที่ 1 แผนผังกระบวนการการกระตุ้นถ่านกัมมันต์ด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์..... | 5 |
| รูปที่ 2 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)..... | 6 |
| รูปที่ 3 ขั้นตอนกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน..... | 6 |
| รูปที่ 4 ถ่านกัมมันต์ ^[6] | 7 |
| รูปที่ 5 การเปลี่ยนโครงสร้างในการคาร์บอนไนซ์ ^[8] | 8 |
| รูปที่ 6 เปรียบเทียบพื้นที่ผิวเมื่อทำการกระตุ้นด้วยวิธีทางเคมีและกายภาพ..... | 14 |
| รูปที่ 7 โครงสร้างของแกรไฟต์ ^[38] | 16 |
| รูปที่ 8 การเคลื่อนที่ของไอเล็กตรอนในโครงสร้างของถ่านและถ่านกัมมันต์ ^[39] | 17 |
| รูปที่ 9 โครงสร้างแบบคทีเรียเซลลูโลส ^[54] | 20 |
| รูปที่ 10 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ^[55] | 22 |
| รูปที่ 11 แบบคทีเรียเซลลูโลสที่ใช้ในการทดลอง..... | 30 |
| รูปที่ 12 เครื่องควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่าใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน..... | 31 |
| รูปที่ 13 แผนผังขั้นตอนการทดลองทั้งหมด..... | 32 |
| รูปที่ 14 แบบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการทำความสะอาด..... | 33 |
| รูปที่ 15 แบบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการอบให้แห้ง..... | 33 |
| รูปที่ 16 แบบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการกระตุ้น 12 M KOH เป็นเวลา 24 ชั่วโมง..... | 34 |
| รูปที่ 17 แบบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการกระตุ้น 24 M KOH เป็นเวลา 24 ชั่วโมง..... | 34 |
| รูปที่ 18 แบบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์..... | 35 |
| รูปที่ 19 ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบบคทีเรียเซลลูโลส..... | 35 |
| รูปที่ 20 ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการอบไล่ความชื้น..... | 36 |
| รูปที่ 21 การสังเคราะห์ไบโอดีเซล..... | 37 |

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 22 ถ่านกัมมันต์หลังจากหยุดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน 38

รูปที่ 23 การแยกชั้นกันระหว่างไบโอดีเซลและกลีเซอริน 38

รูปที่ 24 การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ 43

รูปที่ 25 XRD ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส 45

รูปที่ 26 XRD ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสในรูป 3 มิติ 45

รูปที่ 27 SEM ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส ในกำลังขยาย 1,500 เท่า 47

รูปที่ 28 SEM ที่ได้จากถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม ในกำลังขยาย 1,500 เท่า 48

รูปที่ 29 SEM ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส ในกำลังขยาย 5,000 เท่า 49

รูปที่ 30 SEM ที่ได้จากถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม ในกำลังขยาย 5,000 เท่า 50

รูปที่ 31 การเกิดรูพรุนของแบคทีเรียเซลลูโลส 52

รูปที่ 32 ผลของความเข้มข้นและอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ 53

รูปที่ 33 การกระจายตัวของเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุนความเข้มข้น 12 โมลาร์ 54

รูปที่ 34 การกระจายตัวของเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุนที่ความเข้มข้น 24 โมลาร์ 54

รูปที่ 35 การกระจายตัวของเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุน (BJH Pore Size Distribution) 55

รูปที่ 36 ไอโซเทอมของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส 57

รูปที่ 37 สเปกตรัม FTIR ของถ่านกัมมันต์ ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส 59

รูปที่ 38 ตัวอย่างปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน^[94] 60

รูปที่ 39 หมู่ฟังก์ชันที่มีโอกาสพบได้บนถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส^[95] 61

รูปที่ 40 TGA/DTG ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส 64

รูปที่ 41 TEM ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส 68

รูปที่ 42 XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์บนตัวรองรับที่เป็นถ่านกัมมันต์ 69

รูปที่ 43 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนตัวรองรับที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส 72

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| รูปที่ 44 EDX mapping AC10..... | 73 |
| รูปที่ 45 EDX mapping AC20..... | 73 |
| รูปที่ 46 EDX mapping AC30..... | 73 |
| รูปที่ 47 EDX mapping BC50024M10 | 74 |
| รูปที่ 48 EDX mapping BC50024M20 | 74 |
| รูปที่ 49 EDX mapping BC50024M30 | 74 |
| รูปที่ 50 EDX mapping BC60024M10 | 75 |
| รูปที่ 51 EDX mapping BC60024M20 | 75 |
| รูปที่ 52 EDX mapping BC60024M30 | 75 |
| รูปที่ 53 EDX mapping BC70024M10 | 76 |
| รูปที่ 54 EDX mapping BC70024M20 | 76 |
| รูปที่ 55 EDX mapping BC70024M30 | 76 |
| รูปที่ 56 EDX mapping ธาตุโพแทสเซียมที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านกัมมันต์ | 77 |
| รูปที่ 57 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นถ่านกัมมันต์ | 80 |
| รูปที่ 58 การเกิด K_2CO_3 และ K_2O บริเวณพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ ^[103] | 81 |
| รูปที่ 59 TGA/DTG ของถ่านกัมมันต์เมื่อถูกใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 85 |
| รูปที่ 60 การแทรกซึมของโลหะ K ในโครงสร้าง lattices ของคาร์บอน ^[104] | 88 |
| รูปที่ 61 การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน | 91 |
| รูปที่ 62 การดูดน้ำมันของ BC70024M10..... | 93 |
| รูปที่ 63 SEM กำลังขยายต่ำของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส | 94 |
| รูปที่ 64 พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ | 96 |
| รูปที่ 65 ปริมาตรของถ่านกัมมันต์..... | 97 |

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| รูปที่ 66 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของถ่านกัมมันต์ | 97 |
| รูปที่ 67 ร้อยละโดยน้ำหนักของ คาร์บอน ออกซิเจน และโพแทสเซียม..... | 97 |
| รูปที่ 68 การสลายตัวของถ่านกัมมันต์และของตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 98 |
| รูปที่ 69 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์จากการทำปฏิกิริยา..... | 98 |
| รูปที่ 70 ภาพถ่าย SEM ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน | 122 |



คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

| | | |
|-------------------------------------|---|--|
| AC | = | ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม |
| BC | = | แบคทีเรียเซลลูโลส |
| °C | = | เป็นหน่วยวัดอุณหภูมิหน่วยหนึ่งในระบบเอสไอ องศาเซลเซียส |
| K | = | เป็นหน่วยวัดอุณหภูมิหน่วยหนึ่งในระบบเอสไอ เคลวิน |
| cm | = | หน่วยวัดความยาวในระบบเมตริกมีค่าเท่ากับ 1 ใน 10^{-2} เมตร |
| μm | = | หน่วยวัดความยาวในระบบเมตริกมีค่าเท่ากับ 1 ใน 10^{-6} เมตร |
| nm | = | หน่วยวัดความยาวในระบบเมตริกมีค่าเท่ากับ 1 ใน 10^{-9} เมตร |
| Å | = | หน่วยวัดความยาวในระบบเมตริกมีค่าเท่ากับ 1 ใน 10^{-10} เมตร |
| (K) | = | ธาตุโพแทสเซียม |
| (C) | = | ธาตุคาร์บอน |
| (O) | = | ธาตุออกซิเจน |
| C_f | = | คาร์บอนบริเวณพื้นที่ผิว |
| M | = | ความเข้มข้นในหน่วย โมลาร์ |
| R_1 | = | การทำปฏิกิริยาในรอบที่ 1 |
| R_2 | = | การทำปฏิกิริยาในรอบที่ 2 |
| R_3 | = | การทำปฏิกิริยาในรอบที่ 3 |
| K_2O | = | ไดโพแทสเซียมออกไซด์ |
| K_2CO_3 | = | โพแทสเซียมคาร์บอเนต |
| KOH | = | โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ |
| FFA | = | กรดไขมันอิสระ |
| FAME | = | เอสเทอร์ของกรดไขมัน |
| TGR | = | ไตรกลีเซอไรด์ |
| DGR | = | ไดกลีเซอไรด์ |
| S_{BET} (m^2/g) | = | ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของรูพรุน (ตารางเมตรต่อกรัม) |
| V_t (cm^3/g) | = | ค่าปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) |
| pH | = | ค่าความเป็นกรดเป็นด่าง |
| AC10 | = | ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี KOH 10 %wt ในถ่านมันต์อุตสาหกรรม |
| AC20 | = | ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี KOH 20 %wt ในถ่านมันต์อุตสาหกรรม |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) เป็นวัสดุคาร์บอนที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นอสัณฐานที่มีพื้นที่ผิวภายในและมีโครงสร้างทางรูพรุนที่สูง ทำให้เกิดพื้นที่ผิวขนาดใหญ่ภายใน ดังนั้นจึงมีความสามารถในการดูดซับสารเคมีที่เป็นของเหลวหรือก๊าซได้เป็นอย่างดี โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์ที่ดีจะมีพื้นที่ผิว 1,000-3,000 m^2g^{-1} นอกจากนี้จะมีพื้นที่ผิวที่มากแล้ว ลักษณะทางเคมีของถ่านกัมมันต์มีพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทำให้เหมาะต่อการนำมาใช้เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดมลพิษอินทรีย์และอนินทรีย์ในสภาพแวดล้อมในปัจจุบัน^[1] การใช้ปริมาณถ่านกัมมันต์ในอุตสาหกรรมต่างๆรอบโลกมีความต้องการที่สูงมากและเพิ่มขึ้นทุกๆปี^[2] จำเป็นที่จะต้องหาวัตถุดิบตัวใหม่และเทคโนโลยีการผลิตให้เหมาะสมต่อความต้องการที่เพิ่มมากขึ้น ปัจจุบันเราใช้วัตถุดิบที่ได้จากลิกโนเซลลูโลสในชีวมวล ไม้ และวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์เนื่องจากหาได้ง่ายและมีราคาถูก กรรมวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์ในปัจจุบันมีอยู่หลายวิธี ขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้เป็นวัตถุดิบ ลักษณะและสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ต้องการ โดยทั่วไปการเตรียมถ่านกัมมันต์ประกอบด้วยขั้นตอนใหญ่ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือการคาร์บอนไนซ์ (Carbonization) เป็นกระบวนการทางไพโรไลซิส (Pyrolysis) โดยใช้ความร้อนทำให้สารระเหยแตกตัวและแทรกออกมาจากวัตถุดิบทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งที่มีสีดำ เรียกว่า ชาร์ (Char) ส่วนที่หลุดออกมาคือ ก๊าซและน้ำมันทาร์ กระบวนการคาร์บอนไนซ์เป็นการเพิ่มร้อยละของคาร์บอนให้สูงขึ้นทำให้ถ่านที่ได้มีสมบัติเป็นถ่านกัมมันต์ ซึ่งตัวแปรในกระบวนการนี้คืออุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อน ขั้นตอนต่อมาเป็นการกระตุ้น โดยการกระตุ้นโครงสร้างของคาร์บอนให้เกิดรูพรุนซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 2 แบบ คือ การกระตุ้นทางเคมี (Chemical activation) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการใช้สารเคมีทำปฏิกิริยากับผิวคาร์บอน ถ่านกัมมันต์ที่ได้จะมีรูพรุนขนาดใหญ่ ตัวกระตุ้นที่นิยมใช้คือ ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2), โซเดียมคลอไรด์ (NaCl), โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) อีกแบบคือ การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการใช้ก๊าซออกซิไดซ์ เช่น ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ อากาศร่วมกับความร้อน ถ่านกัมมันต์ที่ได้จะมีรูพรุนที่เล็ก ทั้งสองวิธีจำเป็นที่จะต้องใช้ความร้อนในช่วง 400-800 องศาเซลเซียส ในภาพรวมการกระตุ้นทางเคมีให้ผลที่ดีกว่าการกระตุ้นทางกายภาพเช่น ใช้ความร้อนที่น้อยกว่า ให้ปริมาณถ่านกัมมันต์ที่มากกว่า และที่สำคัญคือเกิดโครงสร้างทางรูพรุนที่ดีกว่า การเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการกระตุ้นทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง 3 ลักษณะคือ 1. การเพิ่มพื้นที่ผิวที่

ว่องไว (Active surface area) เป็นการทำให้โมเลกุลบางกลุ่มหลุดออกไป และเกิดส่วนที่มีอำนาจดูดซับขึ้นมาแทน 2. การเพิ่มความว่องไวในการดูดซับให้พื้นที่ผิวโดยทำให้อะตอมของคาร์บอนมีพลังงานศักย์สูงขึ้น ส่งผลให้เกิดลักษณะโครงสร้างใหม่ที่ว่องไวในการดูดซับ 3. สารอินทรีย์และ อนินทรีย์ บนพื้นที่ผิวถูกกำจัดทำให้ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น

ขนาดของรูพรุนถ่านกัมมันต์สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ขนาดตาม IUPAC^[3] คือ 1. ถ่านกัมมันต์ชนิดรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) มีรัศมีของรูพรุนเล็กกว่า 1.5 นาโนเมตร ใช้ในการดูดก๊าซหรือสารระเหย 2. ชนิดรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) มีเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุน 1.5 ถึง 200 นาโนเมตร ใช้ประโยชน์ในปฏิกิริยาเชิงตัวเร่ง (Catalytic reaction) รวมทั้งใช้ดูดซับสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ 3. ชนิดรูพรุนขนาดใหญ่ (Macropore) เส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุนมากกว่า 200 นาโนเมตร เป็นตัวกลางที่ช่วยให้สารที่ดูดซับสามารถเคลื่อนที่ผ่านไปยังรูพรุนขนาดเล็กได้ง่ายขึ้น จะเห็นได้ว่าลักษณะการใช้งานของถ่านกัมมันต์จะขึ้นอยู่กับขนาดรูพรุน โดยส่วนใหญ่ในอุตสาหกรรมใช้ถ่านกัมมันต์ ในการทำให้น้ำสะอาด กำจัดมลพิษทางอากาศ และอุตสาหกรรมการฟอกสี เป็นต้น

สำหรับประเทศไทยถ่านกัมมันต์ผลิตมาจากกะลามะพร้าว กะลาปาล์ม ไม้ยูคาร์ลิปตัส ไม้ยางพารา และวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ซึ่งหาได้ง่ายภายในประเทศ แต่วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมีสมบัติไม่คงที่ แม้ว่าจะจะเป็นวัตถุดิบชนิดเดียวกันทำให้ยากในการควบคุมการกระจายขนาดของรูพรุนในขั้นตอนการผลิต ในอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้ผงถ่านในการผลิตถ่านกัมมันต์ เช่น ลิกไนต์ บิทูมินัส และแอนทราไซต์ที่สามารถควบคุมคุณสมบัติเบื้องต้นและขนาดได้ดี

วัสดุที่เหมาะสมต่อการนำมาทำเป็นถ่านกัมมันต์คือ เซลลูโลส เนื่องจากมีราคาไม่แพงและหาได้ง่าย และที่สำคัญมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบอยู่มาก โครงสร้างของเซลลูโลสมีลักษณะเป็นพอลิเมอร์ร่วมกับเฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ทำให้มีโครงสร้างที่แข็งแรง เหมาะต่อการนำไปทำถ่านกัมมันต์ ซึ่งการผลิตถ่านกัมมันต์โดยใช้เซลลูโลสจำเป็นต้องใช้กรดหรือเบสที่รุนแรงในการทำลายโครงสร้างทางเคมี แต่ข้อเสียหลักของเซลลูโลสคือ การใช้เซลลูโลสจากธรรมชาติ ทำให้เกิดปัญหาในทำลายป่าไม้ตามมา ประกอบกับความต้องการใช้เซลลูโลสก็มีมากขึ้นในอุตสาหกรรมต่างๆ แต่ในปัจจุบันมีผู้คิดค้นการสังเคราะห์ เซลลูโลส จากแบคทีเรียขึ้นมาทดแทนทำให้ปัญหาการใช้ทรัพยากรทางธรรมชาติหมดไป

เซลลูโลสจากแบคทีเรีย (Bacterial cellulose)^[4] เป็นชีววัสดุธรรมชาติ ที่ได้รับความสนใจและศึกษากันอย่างแพร่หลาย รู้จักกันดีในชื่อ Nata de Coco หรือ วุ้นมะพร้าว หรือ วุ้นสวรรค์ ผลิตจากแบคทีเรีย *Acetobacter xylinum* (*Gluconacetobacter xylinus*) โครงสร้างประกอบด้วยหน่วยย่อยที่เรียกว่าไมโครไฟบริล ซึ่งประกอบด้วยหน่วยของกลูโคสประมาณ 2,000 - 18,000 หน่วย มีขนาดเล็กกว่าเส้นใยของพืชชั้นสูง และเส้นใยสังเคราะห์ประมาณ 10 - 1,000 เท่า และ 100 เท่าตามลำดับ มีความบริสุทธิ์สูง ไม่มีการเจือปนของ เฮมิเซลลูโลส ลิกนินและเพกติน เหมือนเซลลูโลสที่

ได้จากพีซีปริมาณเซลลูโลสต่อน้ำหนักเปียกประมาณ 1.0% สามารถอุ้มน้ำไว้ได้ประมาณ 60-700 เท่า ของน้ำหนักแห้ง ทนต่อแรงดึงได้ดีกว่าไฟเบอร์สังเคราะห์ โดยมีค่า Young's modulus ประมาณ 30,000 เมกะปาสคาล ซึ่งสูงกว่า ไฟเบอร์อินทรีย์ประมาณ 4 เท่า และมีค่าความ ต้านทานแรงดึงสูงกว่าพอลิเอทิลีนและไวนิลคลอไรด์ 5 เท่า ทำให้เซลลูโลสจากแบคทีเรียเหมาะต่อการนำไปใช้งานใน ด้าน การแพทย์, อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น

จากที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นวัตถุประสงค์ในการผลิตถ่านกัมมันต์แต่ละชนิดให้สมบัติการใช้งานที่ ต่างกันโดยขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างทางรูพรุนและคุณสมบัติทางเคมี ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการ ผลิตถ่านกัมมันต์ โดยใช้เซลลูโลสจากแบคทีเรีย ด้วยการกระตุ้นทางเคมีกับ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เพื่อให้มีขนาดโครงสร้างรูพรุนเป็นแบบชนิดรูพรุนขนาดกลาง เพื่อนำไปเป็นตัวรองรับตัวเร่ง ปฏิกิริยาในการผลิตก๊าซไบโอดีเซลโดยใช้ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมีสมมติฐานว่าหากตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ถูกรองรับด้วยถ่านกัมมันต์จะ เป็นการช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา ทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของโพแทสเซียมไฮ ดรอกไซด์มีประสิทธิภาพมากขึ้นส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลมากขึ้น อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ราคาถูกและหาได้ง่าย ทำให้มีความสามารถที่จะนำไปใช้ได้จริง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เซลลูโลสจากแบคทีเรีย จะถูกนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ โดยใช้ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ใน การกระตุ้นรวมกับความร้อน เพื่อให้เกิดโครงสร้างทางรูพรุนที่เหมาะสมต่อการนำไปทำเป็นตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับการผลิตไบโอดีเซล

- 1.2.1 เพื่อศึกษาหาตัวแปร อุณหภูมิ และ ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่เหมาะสม ในการกระตุ้นการผลิตถ่านกัมมันต์จากเซลลูโลสแบคทีเรีย
- 1.2.2 เพื่อศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่อยู่บนถ่านกัมมันต์จาก เซลลูโลสแบคทีเรีย สำหรับใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.3.1 วัตถุประสงค์ที่ใช้สำหรับการผลิตถ่านกัมมันต์ในงานวิจัยนี้คือ เซลลูโลสจากแบคทีเรีย
- 1.3.2 ถ่านกัมมันต์จะได้รับการกระตุ้นด้วยวิธีทางเคมีโดยใช้ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความ เข้มข้น 12 และ 24 โมลาร์ ตามลำดับ ที่อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนักของโพแทสเซียมไฮดรอก ไซด์ต่อถ่านกัมมันต์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียสตามลำดับ

- 1.3.3 ศึกษาคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ ด้วยเครื่อง BET surface area, FTIR, XRD, และ SEM.
- 1.3.4 แอลกอฮอล์ที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ เมทานอล (CH₃OH)
- 1.3.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ โพลีแทสเซียมไฮดรอกไซด์
- 1.3.6 ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านกัมมันต์ ด้วยเครื่อง XRD, SEM-EDS, TGA/DTA และ FTIR
- 1.3.7 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน 60 องศาเซลเซียส

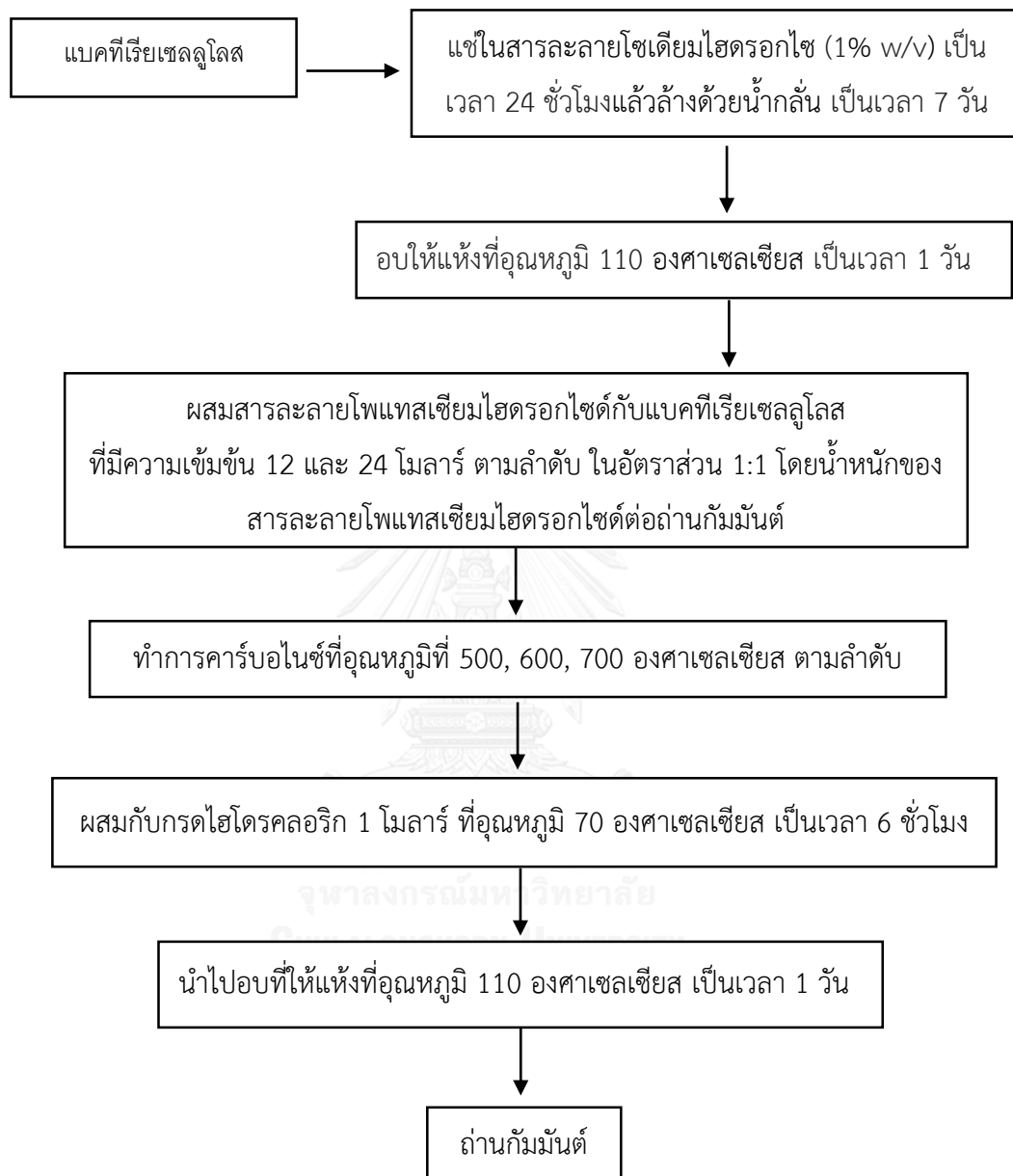
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.4.1 ค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 ออกแบบและวางแผนการทดลอง
- 1.4.3 ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการผลิตถ่านกัมมันต์
- 1.4.4 ศึกษาการผลิตถ่านกัมมันต์โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในการกระตุ้น
- 1.4.5 วิเคราะห์สมบัติของถ่านกัมมันต์
- 1.4.6 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่รองรับด้วยถ่านกัมมันต์
- 1.4.7 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งจะใช้น้ำมันปาล์มและใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการ
- 1.4.8 วิเคราะห์ สรุปผลการทดลองและเขียนวิทยานิพนธ์

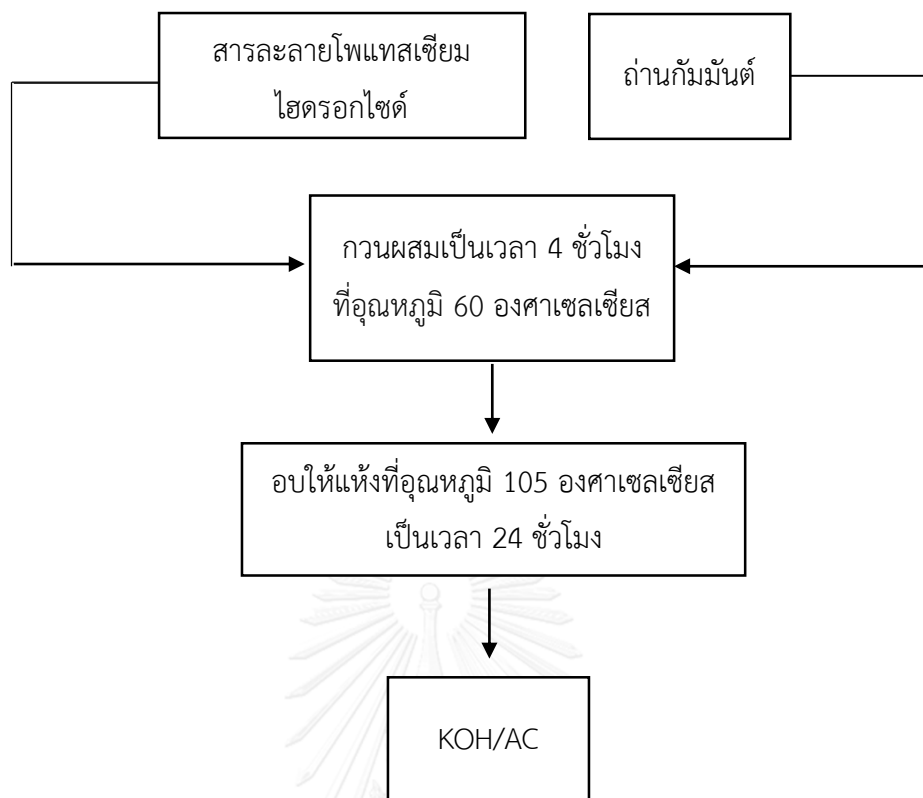
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

- 1.5.1 ทราบถึงตัวแปรที่เหมาะสมในการผลิตถ่านกัมมันต์จากแบคทีเรียเซลลูโลสด้วยวิธีการกระตุ้นทางเคมีโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเคมีในการกระตุ้น
- 1.5.2 เป็นแนวทางในการพัฒนากระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์จากกระบวนการกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
- 1.5.3 เป็นแนวทางในการศึกษาสำหรับผู้สนใจนำเซลลูโลสจากแบคทีเรียไปผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ในอนาคต
- 1.5.4 ทราบเงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์บนตัวรองรับที่เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส
- 1.5.5 สามารถช่วยลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซล ลดของเสีย และลดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม
- 1.5.6 สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดอื่นต่อไป

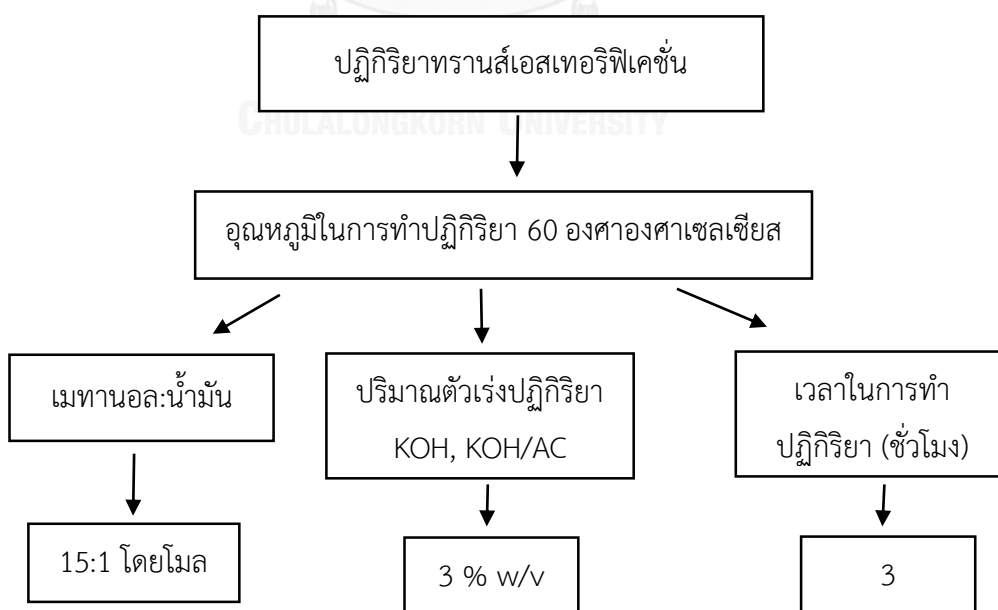
1.6 การดำเนินงาน



รูปที่ 1 แผนผังกระบวนการการกระตุ้นถ่านกัมมันต์ด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ 2 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)



รูปที่ 3 ขั้นตอนการบวกรวณการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) เป็นวัสดุที่มีความสามารถในการดูดซับสูงมีการนำมาประยุกต์ใช้งานต่างๆ โดยเฉพาะการบำบัดน้ำ ดูดกลิ่น ดูดสี ในปัจจุบันมีการศึกษาและวิจัยถึงขั้นตอนการผลิตถ่านกัมมันต์และพยายามอธิบายกลไกการเกิดรูพรุนที่ทำให้เกิดความสามารถในการดูดซับสารที่สูง

2.1 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)

Jankowska และคณะ^[5] กล่าวว่า ถ่านกัมมันต์ คือ การนำวัตถุดิบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบมาผ่านกระบวนการ “การก่อกัมมันต์” กล่าวคือ กระบวนการก่อกัมมันต์เป็นกระบวนการกระตุ้นวัตถุดิบโดยให้ความร้อนหรือสารเคมีในสภาพวะที่เหมาะสมซึ่งจะส่งผลให้วัตถุดิบนั้นมีโครงสร้างเป็นรูพรุนและมีพื้นที่ผิวภายในที่สูงขึ้น หากดูพื้นที่หน้าตัดของถ่านกัมมันต์จะมีลักษณะคล้ายรังผึ้ง โดยถ่านกัมมันต์จะมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก (ร้อยละ 87-90) และมีธาตุอื่นๆเป็นองค์ประกอบคือ ไฮโดรเจน ออกซิเจน ซัลเฟอร์ และไนโตรเจน โดยจะมีปริมาณมากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับปริมาณในวัตถุดิบหรือที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการผลิต

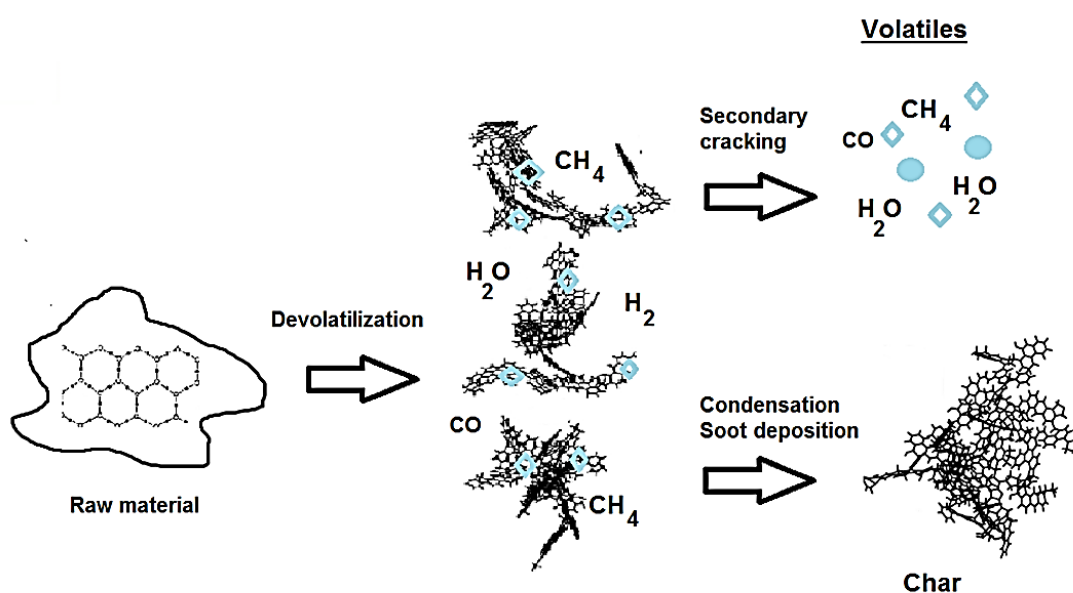


รูปที่ 4 ถ่านกัมมันต์^[6]

ถ่านกัมมันต์สามารถนำประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้ในหลายด้าน เช่นทางด้านอุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมยา เป็นต้น ซึ่งในปัจจุบันได้มีการนำวัตถุดิบเหลือทิ้งทางการเกษตรมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์เป็นจำนวนมากเนื่องจากหาได้ง่ายและมีราคาถูก ได้แก่ ชี้อ้อย กะลามะพร้าว เศษไม้ เป็นต้น การพัฒนากระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์มีตัวแปรที่สำคัญคือ อุณหภูมิ ในการทำคาร์บอนไนซ์, เวลาในการอบ, อัตราส่วนในการผสมกับสารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้น โดยทั่วไปพบว่า การกระตุ้นทางเคมีให้ผลที่ดีกว่าการกระตุ้นทางกายภาพ

2.2 การคาร์บอนไนซ์ (Carbonization)^[7]

กระบวนการคาร์บอนไนซ์เป็นกระบวนการไพโรไลซิสที่เกิดขึ้นในที่อับอากาศ เพื่อเพิ่มสัดส่วนคาร์บอนของสารอินทรีย์ โดยทั่วไปกระบวนการคาร์บอนไนซ์จะใช้ในการเปลี่ยนสารชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงหรือพลังงาน ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะได้ออกมาเป็น ชาร์ รวมทั้งของเหลวและก๊าซก็เป็นผลพลอยได้ โดยโครงสร้างของแหวนอะโรมาติกหลักที่เหลือของชีวมวลที่เป็นวัตถุดิบจะกลายเป็นโครงสร้างของถ่านชาร์ ส่วนกลุ่มโครงสร้างโมเลกุลหรือหมู่ที่มีขนาดเล็กกว่าจะสลายตัวออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้แก่ น้ำ แอมโมเนีย น้ำมันทาร์ และก๊าซต่างๆ จากรูปที่ 5 เมื่อให้ความร้อนไล่ความชื้น จะทำให้สารต่างๆ ระเหยออกจากวัตถุดิบ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งสีดำ เรียกว่า ชาร์ กระบวนการคาร์บอนไนซ์จึงเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดร้อยละของคาร์บอนที่สูงขึ้น



รูปที่ 5 การเปลี่ยนโครงสร้างในการคาร์บอนไนซ์^[8]

ขั้นตอนคาร์บอนจัดว่าเป็นขั้นตอนหนึ่งที่มีความสำคัญในการผลิตถ่านกัมมันต์ เนื่องจากเป็นกระบวนการขั้นแรกในการสร้างรูพรุน โดยระหว่างการคาร์บอนไนซ์ธาตุและองค์ประกอบต่างๆ ที่ไม่ใช่คาร์บอน จะระเหยออกไปจากโครงสร้างทางเคมี เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และน้ำ ในรูปของก๊าซและน้ำมันทาร์จากนั้นก็จะได้ ชาร์ หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ถ่านชาร์ ซึ่งมีการจัดตัวโครงสร้างผลึกที่ไม่เป็นระเบียบทำให้เกิดช่องว่างรูพรุนระหว่างผลึก ขั้นตอนของกระบวนการคาร์บอนไนซ์สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ

1. ขั้นตอนการสูญเสียน้ำออกจากโครงสร้างวัตถุดิบในช่วงอุณหภูมิ 27-197 องศาเซลเซียส
2. ขั้นตอนไพโรไลซิสทำให้เกิดก๊าซและน้ำมันทาร์ในช่วงอุณหภูมิ 197-497 องศาเซลเซียส
3. ขั้นตอนที่มีการเกาะกันของโครงสร้างชาร์ ในช่วงอุณหภูมิ 497-847 องศาเซลเซียส

การคาร์บอนไนซ์เพื่อให้ได้ถ่านชาร์ที่มีสมบัติตามที่ต้องการทำได้โดยการปรับภาวะให้เหมาะสมดังนี้

1. อุณหภูมิและเวลา โดยอุณหภูมิมีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์มากที่สุด และเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดของการเกิดคาร์บอนไนซ์ คือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นน้ำหนักของถ่านชาร์ที่เป็นผลิตภัณฑ์จะลดลง เพราะการที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะไปทำลายพันธะโครงสร้างของวัตถุดิบ ทำให้ได้น้ำมันทาร์และก๊าซในปริมาณมากขึ้น
2. อัตราการให้ความร้อน จะมีผลต่อสมบัติของถ่านชาร์และมีผลต่อน้ำมันทาร์และสารระเหย การเพิ่มอัตราความร้อนอย่างรวดเร็วจะทำให้สารระเหยถูกปลดปล่อยอย่างรวดเร็ว ทำให้ถ่านที่ได้มีรูพรุนขนาดใหญ่ ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าถ่านที่ให้ความร้อนด้วยอัตราที่ต่ำกว่า เนื่องจากถ่านที่ได้จากการเพิ่มอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว คาร์บอนจะเรียงตัวเป็นระเบียบน้อยกว่าทำให้เกิดช่องว่างที่เป็นรูพรุนขนาดใหญ่ สารกระตุ้นเข้าไปทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย
3. ตัวกลางของปฏิกิริยาคาร์บอนไนซ์ โดยตัวกลางที่เป็นก๊าซจะมีผลต่อปฏิกิริยาคาร์บอนไนซ์ เนื่องจากก๊าซและไอที่เกิดระหว่างการคาร์บอนไนซ์จะถูกพาออกไปอย่างรวดเร็ว โดยปกติก๊าซที่ใช้เป็นตัวกลางเช่นไนโตรเจน (ก๊าซเฉื่อยต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้ของคาร์บอน) แต่ถ้าก๊าซที่ได้จากการเผาไหม้เป็นตัวกลางแทน ปริมาณถ่านที่ได้จะน้อยกว่าตัวกลางที่เป็นไนโตรเจน แต่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับตัวกระตุ้นสูงกว่า
4. ธรรมชาติของวัตถุดิบ มีความแตกต่างกันออกไปทำให้การคาร์บอนไนซ์และการกระตุ้นก็มีความแตกต่างกันออกไป เช่น ถ้าวัตถุดิบเป็นถ่านหินอุณหภูมิในการคาร์บอนไนซ์จะน้อยกว่าวัตถุดิบที่ได้จากพีช

2.3 กระบวนการกระตุ้น (Activation process)^[5]

การกระตุ้นเป็นการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของโครงสร้างคาร์บอนด้วยการเพิ่มพื้นผิวให้มากขึ้นโดยทำให้เกิดรูพรุนมากขึ้น ซึ่งการเพิ่มประสิทธิภาพของถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการกระตุ้นนั้นทำได้หลายวิธี และประสิทธิภาพของการกระตุ้นยังขึ้นอยู่กับลักษณะและชนิดของวัตถุดิบ รวมทั้งวิธีการเตรียมถ่านก่อนการกระตุ้นด้วย โดยทั่วไปการกระตุ้นมีอยู่ด้วยกัน 2 วิธีด้วยกัน

2.3.1 การกระตุ้นทางเคมี (Chemical activation) เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยใช้สารกระตุ้นทำปฏิกิริยาเคมีกับผิวคาร์บอน โดยใช้ความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคมีที่นิยมใช้คือ $ZnCl_2$, KOH หรือ H_3PO_4 เป็นต้น ข้อดีของวิธีนี้คือใช้อุณหภูมิไม่สูงมากประมาณ 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส แต่มีข้อเสียคือ มีสารเคมีตกค้างอยู่ในถ่านกัมมันต์ ทำให้ต้องเสียเวลาในการล้างสารเคมีนั้นออกก่อนนำไปใช้งาน รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้ยังต้องทนทานต่อการกัดกร่อนของสารเคมีที่ใช้ เนื่องจากสารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้นบางตัวเป็นสารเคมีที่มีความเป็นพิษ ในกระบวนการกระตุ้นทางเคมีจะนำวัตถุดิบที่เตรียมเป็นถ่านชาร์แล้วผสมกับสารเคมีที่เป็นตัวกระตุ้น แล้วตามด้วยการให้ความร้อนในบรรยากาศหรือก๊าซเฉื่อยแก่ถ่านชาร์ที่ผสมสารกระตุ้น เพื่อลดความชื้นและทำให้เกิดโครงสร้างรูพรุน นอกจากนี้ยังสามารถรวมขั้นตอนการเกิดคาร์บอนซ์และการกระตุ้นเป็นขั้นตอนเดียวกันโดยเริ่มต้นจากวัตถุดิบที่ไม่ผ่านการคาร์บอนซ์มาก่อน กระบวนการนี้มีข้อดีอยู่ที่สามารถทำได้ที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าปกติและทำให้เกิดรูพรุนที่ดีกว่า สารเคมีที่ใช้ในโดยส่วนใหญ่ในการกระตุ้นจะมีผลต่อสภาวะแวดล้อมทางธรรมชาติ แต่ก็มีสารเคมีบางตัวที่สามารถลดปัญหาต่อสภาวะแวดล้อมได้เช่น $ZnCl_2$ และ H_3PO_4 ที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ อย่างไรก็ตาม กระบวนการทั้ง 2 กระบวนการสามารถประกอบเข้าด้วยกันได้ (ทางกายภาพและทางเคมี) สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้ใต้อุตสาหกรรมได้เป็นอย่างดี ในการผลิตถ่านกัมมันต์ทางการค้านิยมใช้วิธีการกระตุ้นทางเคมี โดยทั่วไปจะใช้ซิงค์คลอไรด์และกรดฟอสฟอริก

1. การกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) เป็นกระบวนการที่นิยมมากที่สุด โดยใช้ซิงค์คลอไรด์ผสมกับวัตถุดิบที่อุณหภูมิประมาณ 130 องศาเซลเซียส การใช้อุณหภูมิที่ต่ำในช่วงนี้มีผลอย่างมากต่อสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ผลิตได้ ต่อจากนั้นนำไปทำคาร์บอนซ์ที่ 600 ถึง 850 องศาเซลเซียส ในกระบวนการผลิตระดับอุตสาหกรรมได้คำนึงถึงประสิทธิภาพในการนำเอาซิงค์คลอไรด์กลับมาใช้ใหม่เป็นอย่างมาก ประกอบกับซิงค์คลอไรด์มีปัญหาในการกัดกร่อนต่อเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้ในปัจจุบันเริ่มลดการใช้ซิงค์คลอไรด์เป็นตัวกระตุ้น

Meensirinunt และ Vitidsant^[9] ได้ศึกษาการเตรียมถ่านกัมมันต์โดยกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ โดยให้มีการดูดซับซิงค์คลอไรด์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก เมื่อนำมากระตุ้นที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน พบการตกค้างของซิงค์คลอไรด์เหลือเพียงร้อยละ 0.2 ในถ่านกัมมันต์ และได้พื้นที่ผิว 1,099 m²/g โดยปริมาณ การตกค้างแปรผันตรงกับอุณหภูมิในการกระตุ้น

2. การกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก (H₃PO₄) จะใช้อุณหภูมิการกระตุ้นค่อนข้างต่ำคือ 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส ซึ่งการใช้กรดฟอสฟอริกมีข้อดีอยู่ตรงที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ วัตถุประสงค์ที่เหมาะสมต่อการใช้กรดฟอสฟอริกเป็นตัวกระตุ้นคือ เศษไม้ขี้เลื่อย

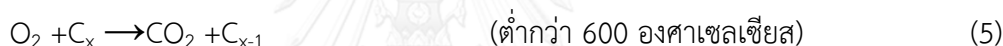
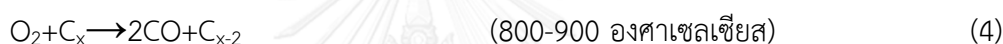
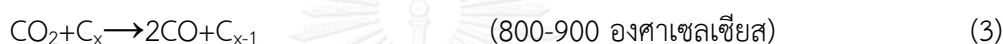
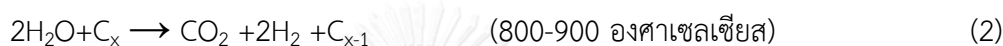
มีงานวิจัยมากมาย ได้ศึกษาวิธีการผลิตถ่านกัมมันต์โดยใช้ ZnCl₂ และ H₃PO₄ เป็นสารกระตุ้น เช่นวัตถุประสงค์ที่ได้จากการศึกษาของเมล์ดักัว เปลือกถั่ว เศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรและไม้ชนิดต่าง อย่างไรก็ตามกระบวนการกระตุ้นทางเคมีก็มีหลากหลายกระบวนการที่แตกต่างกัน โดยเฉพาะการกระตุ้นที่จะทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวมาก โดยสารกระตุ้นที่ให้พื้นที่ผิวที่มากที่สุดคือ KOH, AlCl₃, FeCl₃ นอกจากนี้ยังมีอีกหลายปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเพิ่มพื้นที่ผิว เช่น

1. อัตราส่วนของลิกนินต่อเซลลูโลสในวัตถุดิบ
2. อัตราส่วนของสารกระตุ้นในวัตถุดิบ
3. อุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้น
4. อัตราการให้ความร้อน

อิทธิพลของปัจจัยดังกล่าวข้างต้นจะให้ผลเช่นเดียวกับการคาร์บอนไนซ์ คืออัตราส่วนของลิกนินต่อเซลลูโลสในวัตถุดิบที่สูงจะให้ปริมาณคาร์บอนคงตัวที่สูงและจะทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กที่มีสัดส่วนที่สูงเช่นกัน อัตราส่วนของสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบมีผลโดยตรงต่อการพัฒนาพื้นที่ผิวทำให้เกิดรูพรุน แต่อัตราส่วนของสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบที่สูงเกินไปจะไม่เป็นผลดีต่อการกระตุ้นเพราะสารกระตุ้นที่มากเกินไปจะไปขัดขวางการปลดปล่อยสารระเหยและก๊าซที่เป็นผลมาจากการกระตุ้น ทำให้การพัฒนาารูพรุนเกิดได้ไม่ทั่วถึงทุกพื้นที่ผิว ปกติอัตราส่วนของสารกระตุ้นจะอยู่ในช่วงร้อยละ 20 ถึง 50 โดยมวล อุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นและอัตราการให้ความร้อนมีผลโดยตรงต่อการพัฒนาารูพรุนเช่นกัน การใช้อุณหภูมิที่สูง (มากกว่า 800 องศาเซลเซียส) และอัตราการให้ความร้อนที่สูงมากกว่า (มากกว่า 20 องศาเซลเซียส/นาทีก) จะช่วยให้เกิดการพัฒนารูพรุนที่มากกว่า 3 เท่า เมื่อเทียบกับการใช้อุณหภูมิที่ 650 องศาเซลเซียส และอัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียส/นาทีก^[9]

2.3.2 การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation) เป็นวิธีการในการเพิ่มปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวโดยปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ด้วยก๊าซออกซิไดซ์ที่ช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส ก๊าซที่ใช้โดยทั่วไปคือ คาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำ และอากาศ โดยอาจใช้ชนิดใดชนิดหนึ่งหรือใช้ก๊าซผสมกันก็ได้

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนการคาร์บอนไนซ์เป็นตัวดูดซับที่ยังไม่ติดตั้งผ่านขั้นตอนการกระตุ้นเพื่อให้ได้ถ่านที่มีการดูดซับดี โดยใช้การกระตุ้นซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างถ่านชาร์กับก๊าซที่เป็นตัวออกซิไดซ์ดังตัวอย่าง^[10]



ที่ผิวของคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ โดยมีการจัดเรียงตัวใหม่ในโครงสร้าง ซึ่งจะเพิ่มความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ ปฏิกิริยาการกระตุ้นนี้อาจใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ซึ่งอาจสูงถึง 1,200 องศาเซลเซียส และพบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้มีคุณภาพต่ำกว่าถ่านกัมมันต์ที่ผลิตโดยกระบวนการคาร์บอนไดออกไซด์ หรือไอน้ำกระตุ้นที่ความร้อนสูงเช่นกัน ข้อดีของการกระตุ้นวิธีทางกายภาพนี้คือไม่มีสารเคมีตกค้าง แต่มีข้อเสียคือต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าและพลังงานภายนอกที่มากกว่าวิธีการกระตุ้นด้วยสารเคมี

การกระตุ้นทางกายภาพถือว่าเป็นกระบวนการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนการคาร์บอนไนซ์และตามด้วยการกระตุ้นถ่านชาร์ ที่อุณหภูมิสูงภายใต้ก๊าซออกซิไดซ์ที่เหมาะสม เช่น ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ อากาศ หรือของผสมของก๊าซทั้งสาม ถ่านกัมมันต์ที่ผลิตโดยวิธีการกระตุ้นทางกายภาพบางครั้งให้คุณภาพยังไม่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้เป็น ตัวดูดซับเพราะไม่สามารถควบคุมสมบัติของถ่านชาร์ให้คงที่ได้ เนื่องจากจากวัตถุดิบมีสมบัติที่ไม่แน่นอน การกระตุ้นทางกายภาพนั้นอาจมีกระบวนการผลิตที่แตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับลักษณะของวัตถุดิบตัวอย่างเช่นการผลิตถ่านกัมมันต์จากกะลามาพร้าว ไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการอัดก้อนหรือกระบวนการปล่อยให้สารระเหยออกจากวัตถุดิบ ในบางกระบวนการเมื่อได้ถ่านกัมมันต์ใน

ขั้นตอนสุดท้ายแล้วอาจมีขั้นตอนการนำถ่านกัมมันต์ที่ได้มาล้างด้วยกรดอ่อนเพื่อกำจัดเถ้าที่แทรกตัวในถ่านกัมมันต์ ซึ่งจะทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพที่ดี

มีงานวิจัยที่ทำการศึกษาและเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยวิธีทางกายภาพและมีวิธีทางเคมี ดังแสดงในตารางที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

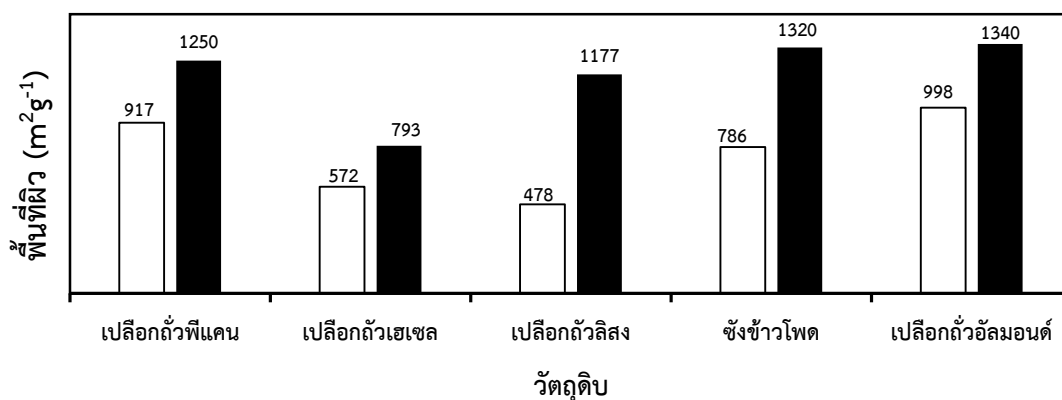
ตารางที่ 1 การกระตุ้นทางกายภาพของวัสดุดิบทางการเกษตรชนิดต่างๆ โดยแสดงค่าพื้นที่ผิวที่ได้

| วัตถุดิบ | อุณหภูมิ (C°) | เวลา (Hr.) | ตัวกระตุ้น | อุณหภูมิ (C°) | เวลา (Hr.) | พื้นที่ (m ² g ⁻¹) | อ้างอิง |
|--------------------|---------------|------------|-----------------------|---------------|------------|---|---------|
| เปลือกถั่วพีแคน | 700 | 1 | ไอน้ำ | 900 | 6 | 917 | [11] |
| เปลือกถั่วเฮเซลนัท | 700 | 2 | อากาศ | 800 | 6 | 572 | [12] |
| เปลือกถั่วลิสง | 750 | 2 | ไอน้ำ | 800 | 12 | 478 | [13] |
| ซังข้าวโพด | 500 | 2 | ไอน้ำ | 700 | 2 | 786 | [13] |
| เปลือกอัลมอนต์ | - | - | ไอน้ำ | 800 | 1 | 998 | [13] |
| แกลบ | 700 | 0.5 | ไอน้ำ | 750 | 1 | 244.3 | [14] |
| แกลบ | 850 | 1 | ไอน้ำ | 850 | 1.5 | 260 | [15] |
| กะลามะพร้าว | 325 | 2.5 | ไอน้ำ&N ₂ | 800 | 2 | 524 | [16] |
| | 600 | 2 | CO ₂ | 900 | 6 | 1,700 | [17] |
| เมล็ดมะกอก | 850 | 1 | ไอน้ำ | 850 | 2 | 680 | [17] |
| ชานอ้อย | 500 | - | ไอน้ำ | 900 | 0.75 | 1,106 | [17] |
| ปาล์มน้ำมัน | - | - | CO ₂ | 814 | 1.9 | 1,141 | [17] |
| เปลือกอัลมอนต์ | 400 | 1 | CO ₂ | 800 | 3 | 1,138 | [17] |
| เมล็ดยางพารา | 650 | - | ไอน้ำ | 880 | 1 | 948 | [18] |
| ก้านฝ้าย | - | - | CO ₂ | 850 | 0.5 | 2,053 | [19] |
| เมล็ดหิน | 700 | 1 | ไอน้ำ | 700 | 6 | 635 | [19] |
| เมล็ดมะกอก | 800 | 0.75 | ไอน้ำ+CO ₂ | 970 | 2.5 | 1,200 | [20] |

ตารางที่ 2 การกระตุ้นทางเคมีของวัสดุชีวภาพการเกษตรชนิดต่างๆ โดยแสดงค่าพื้นที่ผิว

| วัสดุชีวภาพ | กระตุ้น | ก๊าซ | อุณหภูมิ (C°) | เวลา (Hr.) | อัตราส่วนต่อวัสดุชีวภาพ | พื้นที่ (m ² g ⁻¹) | อ้างอิง |
|--------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------|------------|-------------------------|---|---------|
| เปลือกถั่วพีแคน | H ₃ PO ₄ | N ₂ | 450 | 1 | - | 1,250 | [21] |
| เปลือกถั่วเฮเซลนัท | ZnCl ₂ | N ₂ | 750 | 10 | - | 793 | [22] |
| เปลือกถั่วลิสง | H ₃ PO ₄ | N ₂ | 500 | 3 | - | 1,170 | [23] |
| ซังข้าวโพด | KOH | N ₂ | 550 | 1 | 2 | 1,320 | [24] |
| เปลือกอัลมอนต์ | H ₃ PO ₄ | N ₂ +CO ₂ | 450 | 1 | - | 1,340 | [25] |
| แกลบ | ZnCl ₂ | N ₂ | 700 | - | 1 | 750 | [26] |
| แกลบ | H ₂ SO ₄ | N ₂ | 850 | 1.5 | 1 | 652 | [15] |
| กะลามะพร้าว | NaOH | N ₂ | 700 | 1.5 | 3 | 2,825 | [27] |
| เมล็ดมะกอก | KOH | N ₂ | 900 | 4 | - | 1250 | [28] |
| | ZnCl ₂ | N ₂ | 650 | 2 | - | 790.25 | [29] |
| เมล็ดมะกอก | H ₃ PO ₄ | N ₂ | 450 | 2 | 1.75 | 1,020 | [30] |
| กะลาปาล์ม | K ₂ CO ₃ | N ₂ | 800 | 2 | 1 | 1,170 | [31] |
| ถ่านไม้ | H ₃ PO ₄ | N ₂ | 500 | 1.25 | 1 | 2,700 | [32] |
| ชานอ้อย | ZnCl ₂ | N ₂ +CO ₂ | 700 | - | 0.75 | 674 | [33] |
| ชานอ้อย | ZnCl ₂ | N ₂ | 700 | 1.5 | 3 | 1,826 | [34] |
| | ZnCl ₂ | N ₂ | 500 | 1 | 1 | 1,697 | [35] |
| เปลือกถั่วอลันท์ | ZnCl ₂ | Vacuum | 450 | 1 | 2 | 1,800 | [36] |

□ กระตุ้นทางกายภาพ ■ กระตุ้นทางเคมี



รูปที่ 6 เปรียบเทียบพื้นที่ผิวเมื่อทำการกระตุ้นด้วยวิธีทางเคมีและกายภาพใต้วัดวัสดุชนิดเดียวกัน

เมื่อทำการเปรียบเทียบการกระตุ้นด้านวิธีทางเคมีกับวิธีทางกายภาพเมื่อใช้วัสดุชนิดเดียวกันในการผลิตถ่านกัมมันต์ ในรูปที่ 6 พบว่าวิธีทางเคมีให้ผลของปริมาตรพื้นที่ผิวมากกว่าวิธีทางกายภาพ โดยอัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้นต่อถ่านกัมมันต์ที่ทำให้เกิดพื้นที่ผิวที่มากอยู่ที่ 0.75:1 ถึง 3:1 โดยจะขึ้นอยู่กับสารเคมีที่เลือกใช้ ในส่วนของอุณหภูมิที่แสดงในตารางที่ 2 และ 3 พบว่า การกระตุ้นด้วยวิธีทางเคมีใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นที่น้อยกว่าการกระตุ้นด้วยวิธีทางกายภาพ ซึ่งอุณหภูมิในการกระตุ้นด้วยวิธีทางเคมีจะอยู่ ช่วง 450 – 800 องศาเซลเซียส แต่การกระตุ้นด้วยวิธีทางกายภาพจะอยู่ในช่วง 700 – 1,000 องศาเซลเซียส การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิไม่ได้ทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นเสมอไป แต่จะทำให้พื้นที่ผิวลดลงได้เหมือนกัน

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าวิธีการกระตุ้นทางเคมีให้พื้นที่ผิวที่มากกว่าวิธีการกระตุ้นทางกายภาพ โดยให้ปริมาณการถ่านกัมมันต์ที่มากกว่า ใช้อุณหภูมิที่น้อยกว่าทำให้สามารถลดการใช้พลังงานลงได้ ลดเวลาในการกระตุ้น และที่สำคัญคือให้พื้นที่ผิวที่มากกว่า แต่วิธีทางเคมีก็มีข้อเสียอยู่ตรงที่ต้องทำการล้างสารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้นก่อนนำไปใช้งาน ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการกระตุ้นด้วยวิธีทางเคมี อีกประการหนึ่งคือการเลือกใช้สารเคมีที่นำมากระตุ้นต้องให้เหมาะสมต่อการใช้งาน เพื่อลดต้นทุนการผลิตถ่านกัมมันต์ให้ได้มากที่สุด

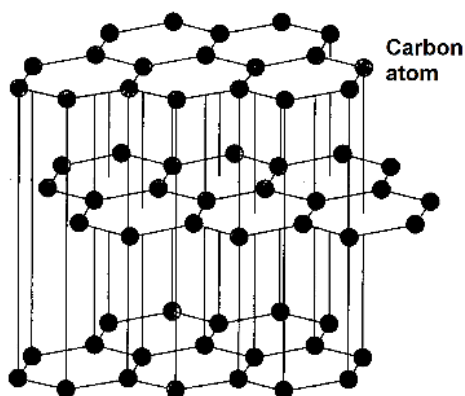
2.4 ลักษณะและโครงสร้างของถ่านกัมมันต์^[37]

การดูดซับเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมตัวของสาร หรือความเข้มข้นของสารที่บริเวณพื้นที่ผิวหรือระหว่างผิวหน้า (Interface) สามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 ผิวใดๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยสารที่ถูกดูดซับเรียกว่า สารที่ถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนสารที่ทำหน้าที่ดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent) โดยการดูดซับมีอยู่ด้วยกัน 2 แบบด้วยกันคือ การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) เกิดจากแรงยึดเหนี่ยวในพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ และการดูดซับทางกายภาพเป็นแรงยึดเหนี่ยวแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) ความจุของการดูดซับของถ่านกัมมันต์ (Adsorption capacity) ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการดังต่อไปนี้

1. พื้นที่ผิวทั้งหมด (Total surface area)
2. โครงสร้างทางรูพรุนในเนื้อถ่านกัมมันต์
3. การมีหมู่ฟังก์ชัน (Function group) ต่างๆบนพื้นที่ผิวรูพรุน

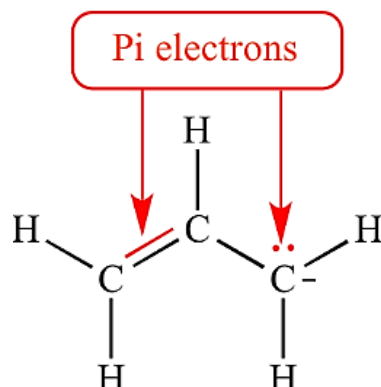
ถ่านกัมมันต์ เตรียมจากถ่านที่ได้จากการสลายสารอินทรีย์จากวัสดุทางการเกษตรด้วยความร้อน ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,000 องศาเซลเซียส หรือเรียกกระบวนการนี้อีกอย่างว่า กระบวนการคาร์บอน ในระหว่างการเผาผลาญอะตอมต่างๆ ที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และไฮโดรเจน อะตอมเหล่านี้ถูกกำจัดออกมาในรูปของก๊าซ อะตอมที่เหลืออยู่ในถ่านจะเรียงเป็นชั้นๆ แต่ละชั้นประกอบด้วยวงแหวนหกเหลี่ยม (Aromatic ring) เชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบ และเกิดช่องว่างหรือโพรงซึ่งเป็นที่อยู่ของพวกทาร์และสารอื่นๆ ที่ได้จาก การเผาผลาญ ช่องว่างเหล่านี้ กลายเป็นรูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับ

ยังไม่มีหลักฐานที่แน่ชัดในการอธิบายโครงสร้างของถ่านกัมมันต์แต่มีความพยายามที่จะเชื่อมโยงโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ด้วยคำอธิบายของการยึดเกาะกันของคาร์บอนตามโครงสร้างของแกรไฟต์^[61] คือการที่อะตอมเรียงตัวกันเป็นชั้นๆ แสดงดังรูปที่ 7 แต่ละชั้นห่างกันประมาณ 0.335 นาโนเมตร และมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเป็นแรงที่ไม่ค่อยแข็งแรง แต่ละชั้นประกอบไปด้วยกลุ่มอะตอมคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูปหกเหลี่ยม อะตอมคาร์บอนแต่ละอะตอมใช้ซิกลมาอิเล็กตรอนสร้างพันธะเดียวกับอะตอมข้างเคียง 3 อะตอม ความยาวพันธะระหว่างอะตอมภายในชั้นประมาณ 0.144 นาโนเมตร อิเล็กตรอนที่เหลืออีกตัวเป็นไพอิเล็กตรอนใช้ในการสร้างพันธะที่ไม่อิ่มตัวคือพันธะคู่ แต่โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์จะมีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่ อะตอมคาร์บอนบางตัวต้องรับอิเล็กตรอนดังกล่าวไว้ ทำให้มีความหนาแน่นประจุสูง อะตอมดังกล่าวปล่อยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังอะตอมข้างเคียงเพื่อลดความหนาแน่นของประจุ ดังแสดงในรูปที่ 8 เพื่อให้โครงสร้างเสถียรยิ่งขึ้น ด้วยสาเหตุดังกล่าวจึงทำให้ที่ผิวรูพรุนมีความสามารถในการดูดซับสาร



รูปที่ 7 โครงสร้างของแกรไฟต์^[38]

พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ มีลักษณะเป็นผลึกคาร์บอนอยู่ที่บริเวณผิวและขอบของผลึกคาร์บอนมีตำแหน่งวาเลนซ์ที่เหลืออยู่จึงทำให้บริเวณดังกล่าวมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 8 การเคลื่อนที่ของไพอิเล็กตรอนในโครงสร้างของถ่านและถ่านกัมมันต์^[39]

สมบัติทางกายภาพของถ่านกัมมันต์ที่บอกลักษณะการเปลี่ยนแปลงภายในหลังจากได้รับการกระตุ้นที่สำคัญมีดังนี้

1. พื้นที่ผิวจำเพาะ ในการหาพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านกัมมันต์จำเป็นต้องทราบไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซเป็นข้อมูลในการคำนวณ ซึ่งไอโซเทอมของการดูดซับนี้จะมีรูปแบบตามธรรมชาติของตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง โดยทดลองที่อุณหภูมิคงที่ที่ความดันย่อยต่างๆ เพื่อสร้างไอโซเทอมของการดูดซับของปริมาณสารที่ถูกดูดซับเป็นฟังก์ชันกับความดันย่อยของสารที่ถูกดูดซับ จากไอโซเทอมของการดูดซับได้ข้อมูลคือ

1. ค่าของพื้นที่ผิวจำเพาะ
2. ค่าของปริมาณรูพรุน
3. ลักษณะเคมีพื้นฐานของตัวดูดซับ
4. ข้อมูลพื้นฐานของการดูดซับ
5. ประสิทธิภาพของการดูดซับที่ใช้ในระบบการแยกหรือการทำให้บริสุทธิ์

2. ขนาดและปริมาตรรูพรุน^[40] ปกติแล้วถ่านกัมมันต์โดยทั่วไปมีปริมาตรความพรุน (Porosity) อยู่ระหว่าง 0.02-0.8 มิลลิลิตร/กรัม จากลักษณะและโครงสร้างทางรูพรุน สามารถแบ่งประเภทรูพรุนได้เป็น 3 ขนาด ด้วยกันดังต่อไปนี้

1. รูพรุนขนาดใหญ่ (Macropores) เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนขนาดใหญ่ที่พบในถ่านกัมมันต์มีค่าอยู่ระหว่าง 5,000-20,000 อังสตรอม ปริมาณความพรุนมีค่าอยู่ระหว่าง 0.2-0.8 มิลลิลิตร/กรัม ส่วนพื้นที่ผิวจำเพาะของรูพรุนขนาดใหญ่มีค่าน้อยกว่า 29 ตารางเมตร/กรัม
2. รูพรุนขนาดกลาง (Transitional pores) เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนอยู่ระหว่าง 20-1,000 อังสตรอม ปริมาณความพรุนอยู่ระหว่าง 0.02-0.1 มิลลิลิตร/กรัม มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณร้อยละ 15 ของพื้นที่ผิวจำเพาะทั้งหมดหรือ 100-250 ตารางเมตร/กรัม
3. รูพรุนขนาดเล็ก (Micropores) เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่า 20 อังสตรอม ปริมาณความพรุนมีค่าเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 0.15-0.5 มิลลิลิตร/กรัม และมีพื้นที่ผิวจำเพาะอย่างน้อยที่สุดร้อยละ 95 ของพื้นที่ผิวจำเพาะทั้งหมดหรือ 600-1,200 ตารางเมตร/กรัม

ตารางที่ 3 การกระตุ้นทางเคมีของวัสดุชีวทางการเกษตรชนิดต่างๆ โดยแสดงปริมาตรรูพรุน

| วัสดุชีว | สารเคมี | S_{BET} (m^2/g) | V_{mic} (cm^3/g) | V_t (cm^3/g) | เส้นผ่านศูนย์กลาง (\AA) | อ้างอิง |
|--------------------|-----------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------------|---------|
| ก้านฝ้าย | H_3PO_4 | 1,720 | 0.71 | 0.89 | - | [41] |
| เปลือกไม้แอปเปิ้ล | $ZnCl_2$ | 794 | - | 0.47 | - | [42] |
| เปลือกถั่วเฮเซลนัท | $ZnCl_2$ | 647 | - | 0.35 | 340 | [43] |
| แก่นมะพร้าว | $ZnCl_2$ | 910 | 0.13 | 0.36 | 16 | [44] |
| กะลามะพร้าว | KOH | 217 | 0.11 | 0.12 | - | [45] |
| ชานอ้อย | $ZnCl_2$ | 923 | - | 0.53 | 8 | [46] |
| แกลบ | $ZnCl_2$ | 927 | - | 0.56 | 8 | [46] |
| เปลือกโกโก้ | KOH | 490 | - | 0.24 | 20 | [47] |
| | K_2CO_3 | 615 | - | 0.31 | 20 | [47] |
| | $ZnCl_2$ | 780 | - | 0.58 | 29 | [47] |
| ไม้กระถิน | KOH | 5.25 | - | 0.015 | 117.9 | [48] |
| เปลือกถั่วเฮเซลนัท | KOH | 1,642 | 0.60 | 0.96 | - | [41] |
| ชานอ้อย | $ZnCl_2$ | 1,489 | 0.45 | 0.93 | - | [41] |
| ไม้ไผ่ | KOH | 1,533 | - | 0.5 | - | [49] |

ตารางที่ 4 การกระตุ้นทางกายภาพของวัสดุดิบทางการเกษตรชนิดต่างๆ โดยแสดงปริมาตรรูพรุน

| วัสดุดิบ | กระตุ้น | S_{BET} (m^2/g) | V_{mic} (cm^3/g) | V_t (cm^3/g) | เส้นผ่านศูนย์กลาง (\AA) | อ้างอิง |
|-----------------|---------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------------|---------|
| เปลือกกาแฟ | CO_2 | 778.1 | 0.22 | 0.47 | - | [50] |
| ชานอ้อย | ไอน้ำ | 320 | - | 0.17 | 21 | [41] |
| เปลือกถั่วพีแคน | ไอน้ำ | 253 | 0.09 | 0.22 | - | [23] |
| เปลือกอัลมอนต์ | ไอน้ำ | 601 | 0.34 | 0.37 | - | [51] |
| เปลือกถั่วลิสง | ไอน้ำ | 792 | 0.44 | 0.52 | - | [51] |
| ไม้อัลมอนต์ | ไอน้ำ | 1,080 | 0.57 | 0.95 | - | [51] |
| เมล็ดมะกอก | ไอน้ำ | 813 | 0.45 | 0.55 | - | [51] |
| กะลามะพร้าว | CO_2 | 1,700 | 0.88 | 1.14 | 27 | [52] |
| | ไอน้ำ | 1,926 | 0.93 | 1.26 | 26 | [53] |

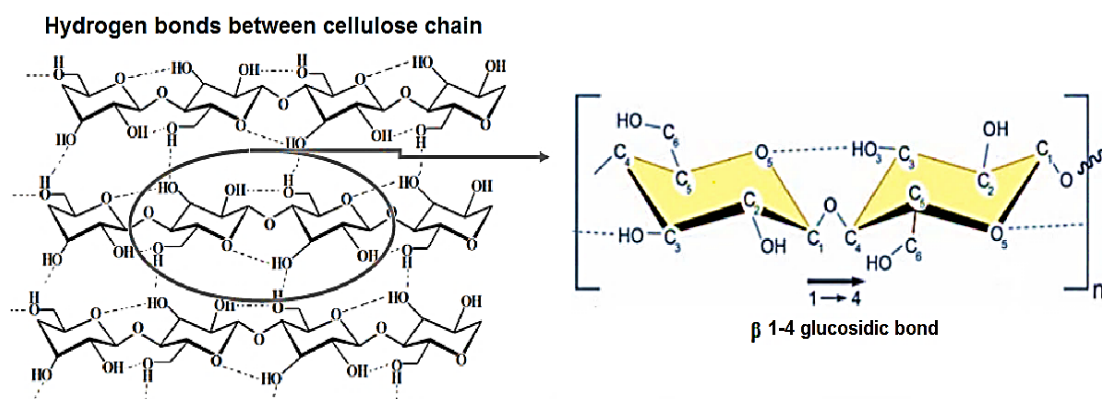
2.5 วัสดุดิบที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์ (Raw materials)

วัสดุดิบที่สำคัญในการผลิตถ่านกัมมันต์จะต้องมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก นอกจากนี้ยังต้องมีปริมาณมากและราคาไม่สูงมาก วัสดุดิบที่เป็นวัสดุชีวมวลเหลือทิ้งทางการเกษตร ถ่านหิน และยางรถยนต์ใช้แล้วสามารถเป็นวัสดุดิบในการผลิตถ่านกัมมันต์ได้ วัสดุดิบนั้นสามารถใช้ได้จากธรรมชาติหรือการสังเคราะห์ขึ้นมา วัสดุดิบที่นิยมใช้ในปัจจุบันคือไม้ เนื่องจากสามารถผลิตถ่านกัมมันต์ที่มีความสามารถในการดูดซับสูงและมีรูพรุนขนาดเล็กมาก ซึ่งวัสดุดิบที่นำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ควรมีสมบัติดังต่อไปนี้

1. มีปริมาณสารระเหยต่ำ
2. มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูง
3. มีราคาถูกหาได้ง่าย
4. มีสมบัติคงที่

ในปัจจุบันมีการนำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาทำการผลิตเป็นถ่านกัมมันต์เป็นจำนวนมาก เนื่องจากมีราคาถูกและหาได้ง่าย อย่างไรก็ตามปัญหาในการผลิตถ่านกัมมันต์จากวัสดุเหลือทิ้งยังมีข้อจำกัดอยู่ตรงที่ วัสดุดิบที่นำมาผลิตมีสมบัติไม่คงที่ วัสดุดิบที่มาจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมีหลายชนิดสามารถนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ได้แต่ด้วยความแตกต่างขององค์ประกอบในวัสดุดิบจาก

วัตถุดิบเหลือทิ้งทางการเกษตรที่มีหลายชนิด การนำไปผลิตเป็นถ่านกัมมันต์จำเป็นที่จะต้องมีการศึกษาหรือมีข้อมูลการผลิตมาก่อน ทำให้ถ่านกัมมันต์ที่ได้มีลักษณะจำเพาะขึ้นอยู่กับวัตถุดิบที่เลือกใช้ แบคทีเรียเซลลูโลส (Bacterial cellulose) เป็นอีกหนึ่งในวัตถุดิบทางเลือกในการผลิตถ่านกัมมันต์ เนื่องจากไม่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม และมีคุณสมบัติของวัตถุดิบคงที่จึงเหมาะสมต่อการนำไปผลิตในเชิงอุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังมีราคาถูก แต่ให้ปริมาณเซลลูโลสที่สูงมาก



รูปที่ 9 โครงสร้างแบคทีเรียเซลลูโลส^[54]

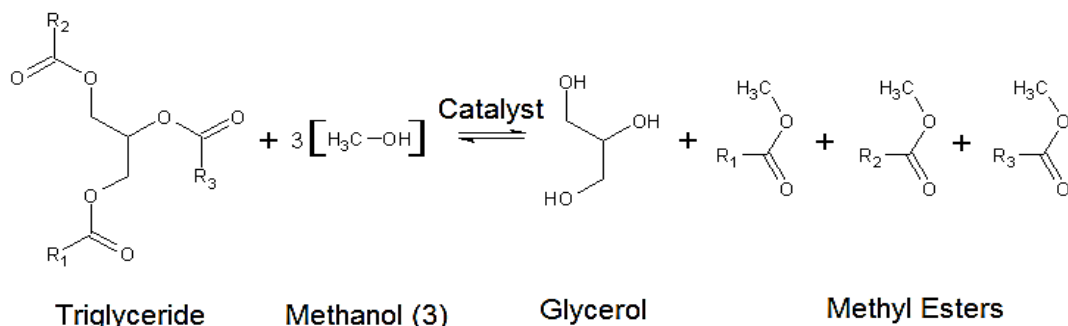
เชื้อแบคทีเรีย *Acetobacter xylinum*^[54] สามารถที่จะผลิตเซลลูโลสออกมาได้ โดยเซลลูโลสที่ได้นั้นจะมีโครงสร้างพื้นฐานเป็นเส้นใย β -1 \rightarrow 4 Glucan โดยสูตรโมเลกุลของ แบคทีเรียเซลลูโลสที่ได้คือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ โดยโครงสร้างจะเป็นแบบเส้นใย 3 มิติ ห่วงโซ่ Glucan จะเชื่อมระหว่างพันธะไฮโดรเจน ในตำแหน่ง inter- และ intra- ดังรูปที่ 9 แบคทีเรียเซลลูโลสมีลักษณะโครงสร้างเป็นเครือข่ายที่มีรูพรุนสูง จากคุณสมบัติที่โดดเด่นของ Bacterial cellulose คือ เส้นใยมีขนาดเล็กเชื่อมกันเป็นร่างแหทำให้มีความเหนียวสูง ดังนั้นจึงได้มีการนำ Bacterial cellulose มาดัดแปลงใช้เป็นส่วนประกอบของ membrane ต่าง ๆ เช่น เป็นส่วนประกอบของลำโพง และกระดาษที่ต้องการความเหนียวสูง ในทางการแพทย์ได้มีการนำ Bacterial cellulose มาพัฒนาใช้เป็น Artificial skin (Wound dressing) เพราะมีความเหนียวแม้ในสภาพเปียก และไม่ก่อให้เกิดการระคายเคือง นอกจากนี้ยังได้มีการนำ Bacterial cellulose มาใช้เป็นส่วนประกอบอุตสาหกรรมทางอาหารและเครื่องสำอาง เพื่อเพิ่มมูลค่าของผลิตภัณฑ์ เป็นต้น

2.6 ไบโอดีเซล (Biodiesel)

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนเชื้อเพลิงดีเซลที่ได้จากปิโตรเลียม ซึ่งสามารถผลิตได้จากแหล่งวัตถุดิบจากธรรมชาติที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ ได้แก่ น้ำมันจากพืช ไขมันจากสัตว์ หรือแม้แต่น้ำมันที่ใช้แล้ว ก็สามารถนำมาผลิตไบโอดีเซลได้ โดยกระบวนการผลิตที่ได้รับความนิยมในปัจจุบันเป็นกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า “ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Tranesterification Process)” โดยการนำน้ำมันมาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์สายสั้น ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซลและกลีเซอรินเป็นผลพลอยได้ โดยมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไบโอดีเซลจัดเป็นเชื้อเพลิงทดแทนที่น่าสนใจอย่างมากเนื่องด้วยวัตถุดิบมีอยู่ในธรรมชาติซึ่งเป็นสิ่งสำคัญที่สามารถผลิตเป็นเชื้อเพลิงหมุนเวียนได้ต่อเนื่องไม่มีวันหมดไป

ไบโอดีเซล หมายถึง น้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งเป็นพลังงานทดแทนที่ได้จากการนำ ไขมันสัตว์ หรือ น้ำมันพืชใช้แล้ว มาผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อเปลี่ยนให้มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลกลไกการเกิดปฏิกิริยา คือ ไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โมเลกุลสายสั้น โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิสูงเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ได้เป็น เอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid esters) และกลีเซอริน (Glycerin) การเรียกสารเอสเทอร์ที่ได้นั้นขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น เมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) เป็นเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้เมทานอลเป็นสารในการทำปฏิกิริยาหรือเอทิลเอสเทอร์ (Ethyl ester) เป็นเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้เอทานอลเป็นสารในการทำปฏิกิริยา เป็นต้น ปฏิกิริยาเพื่อให้ได้สารเอสเทอร์ มี 2 กระบวนการด้วยกัน ได้แก่ เอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้กรดเป็นสารเร่งปฏิกิริยา และทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ด่างเป็นสารเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันมากในการผลิตไบโอดีเซล เป็นปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ด้วยการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ของไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืชให้เป็นสารประกอบเอสเทอร์ ปกติปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์เกิดได้ค่อนข้างช้ามาก และสามารถผันกลับได้ ดังนั้นในการทดลองโดยทั่วไปใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเป็นได้ทั้ง กรด เบส และเอนไซม์ ใช้สัดส่วนปริมาณแอลกอฮอล์ตั้งต้นให้เกินความต้องการของระบบเพื่อกระตุ้นให้มีการเกิดปฏิกิริยาและปฏิกิริยาเลื่อนไปในทิศทางที่สังเคราะห์ผลิตภัณฑ์มากที่สุด การวิจัยครั้งนี้เลือกใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ของปฏิกิริยา จึงมีชื่อเรียกปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นอีกอย่างหนึ่งว่า ปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน (Transmethylation) โดยการดำเนินไปของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ดังแสดงในรูปที่ 10



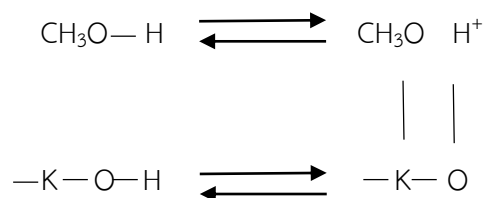
รูปที่ 10 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน^[55]

ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาช่วย เพื่อให้การเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เร็ว โดยการลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (Activation energy) ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น เรียกว่าปฏิกิริยาอะคะตะไลซิส (Catalysis reaction) ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalytic reaction) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalytic reaction) และตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์ (Enzyme catalytic reaction)

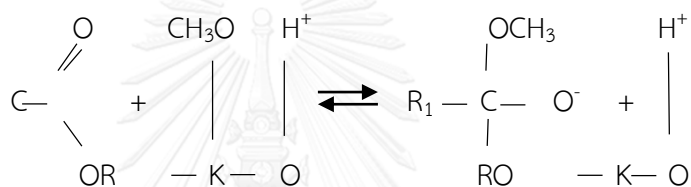
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์^[54] การผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะวัฏภาคที่แตกต่างกับสารตั้งต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นี้อยู่ในรูปของแข็ง โดยที่สารตั้งต้นอยู่ในสถานะของเหลวหรือก๊าซ ซึ่งจะไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ได้แก่สารประกอบโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline-earth metal compound) เช่น SrO, SrO/MgO, CaO เป็นต้น การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงเบสสูงสามารถทำให้เกิดไอออนลบของออกซิเจนบนพื้นผิวดตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถช่วยดึงโปรตอนจากเมทานอลได้ดีขึ้น ทำให้เกิดสารประกอบเมทอกไซด์ซึ่งเป็นตำแหน่งเบสว่องไวส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นี้สามารถนำมารองหรือตกตะกอนแยกออกจากปฏิกิริยาได้โดยง่าย อีกทั้งยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก จึงทำให้เป็นการลดต้นทุนในการผลิตและลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมนอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ยังช่วยลดปัญหาการเกิดสบู่ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้ดี

กลไกของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์^[111] (Heterogeneous base-catalyzed reaction mechanism) โดยใช้ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล มีดังนี้ โดยที่ R_1, R_2, R_3 = สายโซ่คาร์บอนของกรดไขมันอิสระ

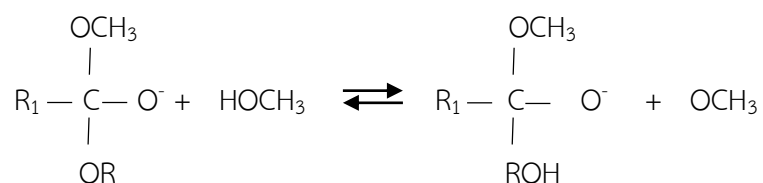
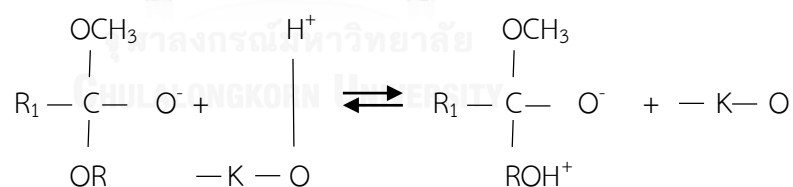
ขั้นตอนที่ 1 อีออนลบของออกซิเจน (O) บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ดึงโปรตอน (H^+) จากเมทานอล (CH_3OH) ทำให้เกิดสารประกอบเมทอกไซด์ (CH_3O) บนพื้นผิว ของ KOH ซึ่งมีความแรงเบสสูงและมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูง



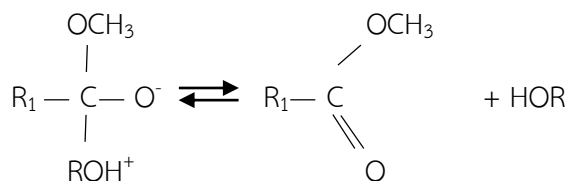
ขั้นตอนที่ 2 โดยตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของ R_1 ของไตรกลีเซอไรด์ถูกสารประกอบเมทอกไซด์ (CH_3O) ที่อยู่ผิวของ KOH เข้าจับทำให้เกิดเป็น Tetrahedral intermediate



ขั้นตอนที่ 3 Tetrahedral intermediate ดึงโปรตอน (H^+) จากพื้นผิว KOH ทำให้ Tetrahedral intermediate สามารถทำปฏิกิริยากับเมทานอลเกิดสารประกอบเมทอกไซด์



ขั้นตอนที่ 4 Tetrahedral intermediate เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ทำให้เกิดเมทิลเอสเทอร์



ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเมื่อใช้ KOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่

1. กรดไขมันอิสระในน้ำมัน ซึ่งเป็นวัตถุดิบควรมีปริมาณไม่สูงกว่าร้อยละ 3 ถ้ามีปริมาณสูงกว่าจะทำให้กรดไขมันอิสระทำปฏิกิริยากับด่างเกิดเป็นสบู่ ดังนั้นในการใช้น้ำมันที่ใช่แล้วจึงจำเป็นต้องลดปริมาณกรดไขมันอิสระลงให้น้อยกว่าร้อยละ 1 ก่อนที่จะทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพื่อผลิตน้ำมันไบโอดีเซลต่อไป
2. ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ควรอยู่ระหว่าง 3-9 % w/w ของน้ำมันที่นำมาผลิตไบโอดีเซล
3. อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลและน้ำมันเมื่อดูจากปฏิกิริยาในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH พบว่า อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลและน้ำมันที่อัตราส่วน 6:1 ถึง 9:1 มีความเหมาะสม
4. ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา อัตราเร็วในการเปลี่ยนน้ำมันเป็นน้ำมันไบโอดีเซลสูงขึ้นตามระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา
5. อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา อัตราเร็วในการเปลี่ยนน้ำมันเป็นน้ำมันไบโอดีเซลสูงขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยทั่วไปมักใช้อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่เกินจุดเดือดของเมทานอล

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ลำพูน และคณะ^[56] ได้ทำการศึกษาการผลิตถ่านกัมมันต์จากแบคทีเรียเซลลูโลส โดยใช้การกระตุ้นทางเคมีในขั้นตอนเดียวกันกับการทำคาร์บอนไนซ์พบว่า ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนระหว่างกรดฟอสฟอริกและถ่านชาร์ที่ใช้คือ 1:1 โดยใช้วิธี Drying method พบว่าให้พื้นที่ผิวที่สูงที่สุด 2,273 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุน 1.9940 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 34.22 นาโนเมตร

Hameed และคณะ^[57] ได้ทำการศึกษาจลนศาสตร์ถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากไม้ไผ่ ซึ่งทำการกระตุ้นโดยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และทำการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าไอโซเทอมการดูดซับสอดคล้องกับสมการแบบแลงเมียร์ และจลนศาสตร์ของการดูดซับสอดคล้องกับสมการ pseudo-second-order มากกว่า pseudo-first order

Jiwalak และคณะ^[58] ได้เสนอปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์กับอะตอมของคาร์บอนดังนี้ $2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ โดยปฏิกิริยาแรกเรียกว่า Dehydration ส่วนปฏิกิริยาที่สองเป็นการเกิด Water-gas reaction

Iwona และคณะ^[59] ได้ศึกษาการผลิตถ่านกัมมันต์จากโคโตซาน ซึ่งใช้วิธีการกระตุ้นทางเคมีโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในการกระตุ้น มีกระบวนการ 2 ขั้นตอนดังนี้ การคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และการกระตุ้นทางเคมีที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยอัตราส่วนระหว่างสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และถ่านชาร์ คือ 3:1 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 1,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที จากการทดลองพบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้มีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 992-3066 ตารางเมตรต่อกรัม และมีรูพรุนขนาดกลาง

Meher และคณะ^[60] ได้ศึกษาผลของชนิดแอลกอฮอล์ที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเอทานอลและเมทานอล พบว่าความเร็วในการเกิดปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกันมากแต่ความเร็วในการแยกชั้นของผลิตภัณฑ์หลังเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไบโอดีเซลกับกลีเซอรอล ใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ทำให้เกิดการแยกชั้นได้เร็วกว่า จากงานวิจัยข้างต้นพบว่าอัตราส่วนโมลน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ที่เหมาะสมคือ 1:6

Nye และ Southwell^[61] ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยตัวเร่งเบส 1 เเปอร์เซ็นต์ของ NaOH และ KOH พบว่าอัตราส่วนโมลของสารตั้งต้นเมทานอลต่อน้ำมันเรพซีฟ มีค่าเท่ากับ 6:1 ให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์กลับคืนมาดีที่สุดในกรณีสารตั้งต้นน้ำมันพีซมีปริมาณกรดไขมันอิสระเพิ่มมากขึ้น ควรนำมาทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยกรดซึ่งต้องการอัตราส่วนโมลของสารตั้งต้นสูงกว่ามากเช่นกัน โดยอาจต้องใช้มากกว่าอัตราส่วนอย่างน้อยเท่ากับ 15:1 ระหว่างแอลกอฮอล์ต่อไตรกลีเซอไรด์

Gemma และคณะ^[62] ได้ศึกษาชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปฏิกิริยาได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ และโพแทสเซียมเมทอกไซด์ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยมวล และอัตราการกวน 600 รอบต่อนาที จากการทดลองพบว่า โซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วสุดรองมาคือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ และโพแทสเซียมเมทอกไซด์ ตามลำดับ

Freedman และคณะ^[63] ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมเมทอกไซด์ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อ น้ำ มันเท่ากับ 6:1 และเวลาในการปฏิกิริยา 60 นาที พบว่าให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์เท่ากัน ต้องใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่ใช้ความเข้มข้นของโซเดียมเมทอกไซด์เพียง 0.5 เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งแสดงว่า โซเดียมเมทอกไซด์ มีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงอย่างเดียวในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

Narvaez และคณะ^[64] พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์จาก 0.2 เป็น 0.6 เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน มีผลให้อัตราการเกิดเร็วขึ้น และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์จาก 0.6 เป็น 1.0 เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง นอกจากนี้ถ้าความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์มากเกินไปนอกจากจะทำให้ อัตราเร็วของปฏิกิริยาสูงขึ้นแล้ว ยังทำให้เกิดความยุ่งยากในขั้นตอนการล้างเพื่อกำจัดโซเดียมไฮดรอกไซด์ออก อีกทั้งยังเกิดสบู่และลดผลได้ให้น้อยลง

Darnoko และคณะ^[65] ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้น้ำปาล์มเป็นสารตั้งต้นใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50, 55, 60 และ 65 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 60 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นปริมาณร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก โดยพบว่าในช่วงเวลา 5 นาทีแรกเป็นช่วงที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ปริมาณไตรกลีเซอไรด์จะลดลงอย่างรวดเร็ว ส่วนปริมาณไดกลีเซอไรด์จะเพิ่มขึ้น และลดลงอย่างรวดเร็วเช่นเดียวกับโมโนกลีเซอไรด์ปฏิกิริยาจะเริ่มเข้าสู่สมดุลที่เวลา 60 นาที เมื่อเวลามากกว่า 60 นาที ร้อยละเมทิลเอสเทอร์จะคงที่เนื่องจากปริมาณไตรกลีเซอไรด์มีปริมาณน้อยลง

Kinney, Kim S และคณะ^[66] ได้ทำการศึกษา Alcohol ที่อยู่ในน้ำมันเบนซิน พบว่า Alcohol ส่งผลต่อค่า Octane number ในการเผาไหม้ในรถยนต์ และยังลดอุณหภูมิในการเผาไหม้ทำให้เกิด NO_x ที่น้อยลง ส่งผลทำให้ได้ค่าพลังงานที่มากขึ้น โดย Alcohol ที่ดีที่สุดก็คือ เมทานอล

Kenedy และคณะ^[67] การกระตุ้นทางเคมี จะช่วยลดการเกิดทาร์ และสารอื่นๆ อุณหภูมิที่ใช้กระตุ้นต่ำกว่าการกระตุ้นทางกายภาพ และร้อยละของผลิตภัณฑ์ (%yield) มีปริมาณสูง และถ่านกัมมันต์ที่ได้มีขนาดใหญ่

Pisitpong และคณะ^[68] ได้ทำการศึกษาในหัวข้อ “Activity and basic properties of KOH/mordenite for transesterification of palm oil” พบว่า ค่าอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ที่ใช้ คือ 15:1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมัน เวลาที่ใช้คือ 3 ชั่วโมง โดยทำการควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 60 องศาเซลเซียส ให้ Methy ester yield (wt%) สูงที่สุด 96.7

Felycia และคณะ^[69] ได้ทำการศึกษาในหัวข้อ “KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel” พบว่า ค่าอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ที่ใช้ คือ 6:1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมัน เวลาที่ใช้คือ 3 ชั่วโมง โดยทำการควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 60 องศาเซลเซียส ให้ Methy ester yield (wt%) สูงที่สุด 92.47

Lakhya และคณะ^[70] ได้ทำการรวบรวมความแตกต่างกันของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส (NaOH และ KOH) กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นถ่านกัมมันต์ (Carbon catalysts) สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส (Homogeneous) ให้ % yield ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นถ่านกัมมันต์

สมคิด และคณะ^[71] ได้ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแบคทีเรียเซลลูโลส ปรากฏว่าองค์โดยส่วนใหญ่ที่อยู่ในแบคทีเรียเซลลูโลสนั้นมีคาร์โบไฮเดรตและเส้นใยรวมกันอย่างละเอียดละ 53.57 ถึง 59.62 และ 19.64 ถึง 21.30 เมื่อคิดจากน้ำหนักแห้ง โดยเส้นใยส่วนใหญ่อยู่ในรูป amorphone cellulose

Madhu และคณะ^[72] ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอเอซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ในรูปแบบของ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Heterogeneous โดยใช้ตัวรองรับเป็น Alumina ปรากฏว่า ให้ค่า FAME 96.8% ณ สภาวะ 70 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมัน อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่ใช้คือ 9:1 ความสามารถในการใช้ซ้ำได้เพียงครั้งเดียวเท่านั้น

2.8 มาตรฐานของไบโอดีเซล

กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงานได้กำหนดมาตรฐานของน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM PS121 โดยการผลิตเมทิลเอสเทอร์ในเชิงพาณิชย์นั้นต้องมีการทดสอบคุณสมบัติบางประการของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้ โดยสามารถนำไปเปรียบเทียบกับเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนดไว้ ดังตารางที่ คุณสมบัติพื้นฐานที่สำคัญของไบโอดีเซล

ตารางที่ 5 รายละเอียดข้อกำหนดทางคุณภาพของไบโอดีเซลตามมาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงาน

| Parameters | Standard value | | Method |
|---|---------------------------------|---------|--------------|
| | Min | Max | |
| Methyl ester (%wt) | Min | 96.5 | EN 14103 |
| Density at 15 °C (kg/m) | | 860-900 | ASTM D 1298 |
| Viscosity at 40°C (cSt) | | 3.5-5.0 | ASTM D 445 |
| Flash point (°C) | Min | 120 | ASTM D 93 |
| Sulphur (%wt) | Max | 0.0010 | ASTM D 2622 |
| Carbon residue, on 10% distillation residue (%wt) | Max | 0.3 | ASTM D 4530 |
| Cetane number (-) | Min | 51 | ASTM D 613 |
| Sulfated Ash (%wt) | Max | 0.02 | ASTM D 874 |
| Water (%wt) | Max | 0.05 | EN ISO 12937 |
| Total contaminate (%wt) | Max | 0.024 | EN 12662 |
| Copper strip corrosion (-) | Max | No.1 | ASTM D 130 |
| Oxidation stability at 110 °C (h) | Min | 10 | EN 14112 |
| Acid value (mgKOH/g) | Max | 0.5 | ASTM D 664 |
| Iodine value (g Iodine/100g) | Max | 120 | EN 14111 |
| Linolenic acid methyl ester (%wt) | Max | 12.0 | EN 14103 |
| Methanol (%wt) | Max | 0.2 | EN 14110 |
| Monoglyceride (%wt) | Max | 0.8 | EN 14105 |
| Diglyceride (%wt) | Max | 0.2 | EN 14105 |
| Triglyceride (%wt) | Max | 0.2 | EN 14105 |
| Free glycerin (%wt) | Max | 0.2 | EN 14105 |
| Total glycerin (%wt) | Max | 0.25 | EN 14105 |
| Group I metals (Na+K), (mg/kg) | Max | 5.0 | EN 14105 |
| Group II metals (Ca+Mg), (mg/kg) | Max | 5.0 | EN 14538 |
| Phosphorus (%wt) | Max | 0.0010 | ASTM D 4951 |
| Additive | As approved by Director General | | |

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

- 3.1.1 เมทานอล (Methanol, CH_3OH) AR grade ของ Sigma-Aldrich
- 3.1.2 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrogen Chloride, HCl) AR grade ของ Sigma-Aldrich
- 3.1.3 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide, NaOH) AR grade ของ Sigma-Aldrich
- 3.1.4 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium Hydroxide, KOH) AR grade ของ Sigma-Aldrich
- 3.1.5 โซเดียมซัลเฟตแอนไฮไดรรัส (Sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4) ของ Sigma-Aldrich
- 3.1.6 แבקทีเรียเซลลูโลส จากสถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตภัณฑ์ทางด้านอาหาร Institute of Food Research and Product Development (IFRPD) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ประเทศไทย



รูปที่ 11 แבקทีเรียเซลลูโลสที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 6 องค์ประกอบร้อยละทางเคมีของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ใช้ในการทดลอง^[73]

| องค์ประกอบ | ร้อยละทางเคมี |
|--------------|----------------|
| น้ำ | 94.500 ± 1.000 |
| ไขมัน | 0.055 ± 0.005 |
| เส้นใย | 1.125 ± 0.025 |
| โปรตีน | 0.760 ± 0.080 |
| คาร์บอน | 0.435 ± 0.335 |
| คาร์โบไฮเดรต | 3.125 ± 0.125 |

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

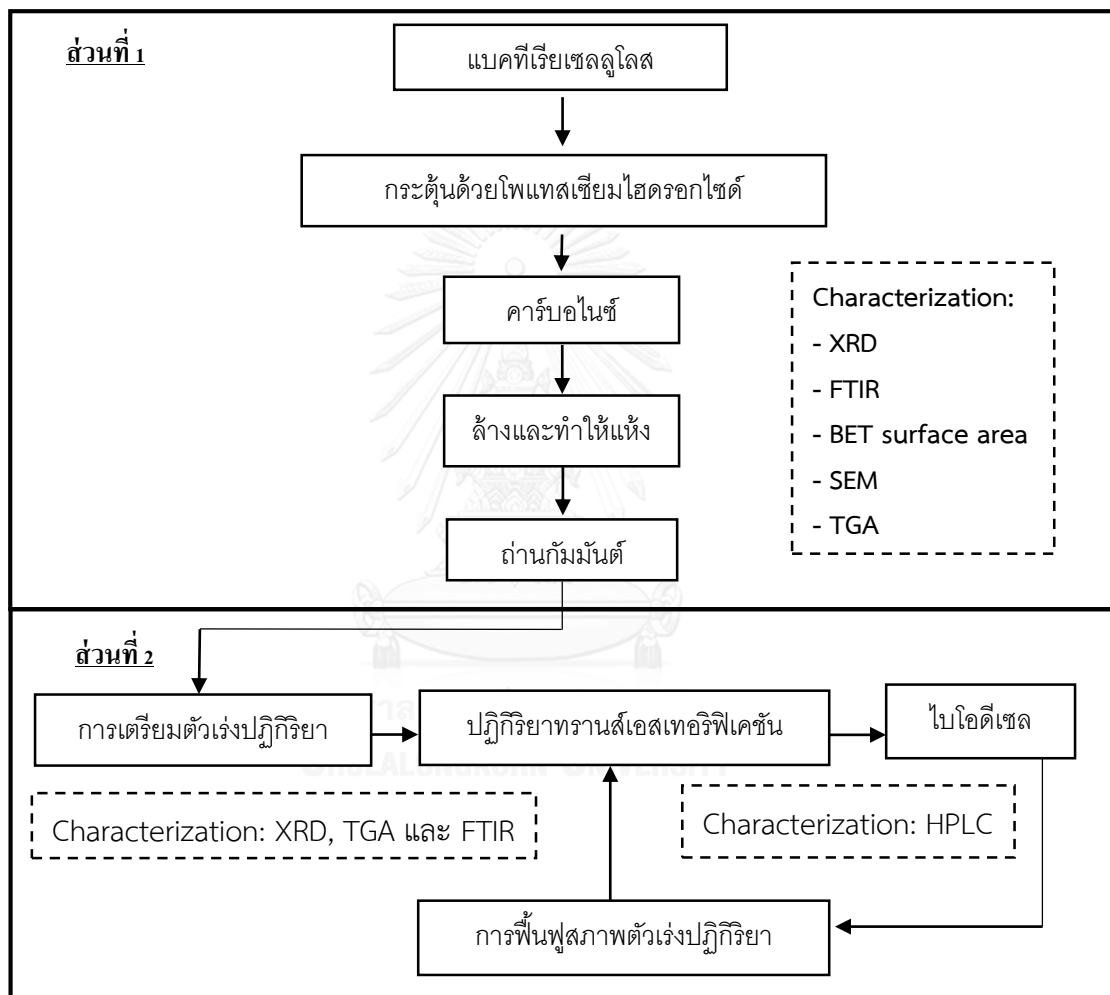
- 3.2.1 แท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic bar)
- 3.2.2 เครื่องกวนสาร และให้ความร้อน (Hotplate stirrer) รุ่น IKA C-MAG HS 7
- 3.2.3 เครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง (Analytical balance) รุ่น AB204 (METT. LER TOLEDO, Switzerland)
- 3.2.4 กรวยหยดสาร (Dropping funnel)
- 3.2.5 กระดาษกรองยี่ห้อ Whatman N0.1
- 3.2.6 เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
- 3.2.7 กระดาษวัดพีเอช (pH paper)
- 3.2.8 ชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศ (Suction flask and Vacuum pump)
- 3.2.9 ถ้วยระเหย (Evaporating dish)
- 3.2.10 กระดาษฟอยล์ (Foil)
- 3.2.11 ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 50, 100, 250 และ 1,000 มิลลิลิตร
- 3.2.12 กระบอกตวง (Cylinder) ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 3.2.13 ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask) ขนาด 500 มิลลิลิตร
- 3.2.14 ช้อนตักสาร (Spatula)
- 3.2.15 ช้อนคนสาร (Stirring rod)
- 3.2.16 เต้าเผา รุ่น CWF1100 (CARBOLITE)
- 3.2.17 เครื่องควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่า (Orbital shaker incubator)



รูปที่ 12 เครื่องควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่าใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

3.3 ขั้นตอนการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ทำการแบ่งขั้นตอนการทดลองออกเป็น 2 ส่วนด้วยกัน ดังนี้ ส่วนแรกคือ ขั้นตอนเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส และส่วนที่สองคือ ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่อยู่บนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสโดยวิธีการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 13 แผนผังขั้นตอนการทดลองทั้งหมด

การทดลองในส่วนที่ 1 เมื่อทำการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ที่ได้มานั้นจะทำการตรวจสอบคุณลักษณะเพื่อหาอุณหภูมิและความเข้มข้นที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ เพื่อที่จะนำไปใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนที่ 2 ต่อไป โดยดูจากลักษณะทางกายภาพ และพื้นที่ผิวที่เกิดขึ้นหลังการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

3.4 ขั้นตอนการเตรียมถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมในงานวิจัยนี้ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสโดยนำมาผ่านกระบวนการทำความสะอาดและกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เพื่อกระตุ้นให้มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่มากขึ้น โดยจะใช้ความเข้มข้นที่แตกต่างกันของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ 12 และ 24 โมลาร์ตามลำดับ และใช้อัตราส่วนระหว่างสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และถ่านกัมมันต์ 1:1 โดยน้ำหนักของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อถ่านกัมมันต์ ในอุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในตู้อบสภาวะปิด เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการทำให้เกิดพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่มาก

- 3.4.1 นำแบคทีเรียเซลลูโลสมาทำความสะอาดด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1%w/v) โดยทำการแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 1 วัน ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกว่าจะได้ค่า pH เท่ากับ 7



รูปที่ 14 แบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการทำความสะอาด

- 3.4.2 ทำการอบแบคทีเรียเซลลูโลสหลังการปรับ pH แล้ว อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 วัน เพื่อไล่ความชื้นและน้ำให้ออกไป



รูปที่ 15 แบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการอบให้แห้ง

- 3.4.3 นำแบคทีเรียเซลลูโลสที่แห้งแล้วมาทำการกระตุ้นด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ความเข้มข้นที่ต่างกันของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ 12 โมลาร์ (รูปที่ 16) และ 24 โมลาร์ (รูปที่ 17) ตามลำดับในอัตราส่วนระหว่างโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อ ถ่านกัมมันต์ที่ใช้เป็น 1:1 โดยน้ำหนัก ทำการผสมให้เข้ากัน โดยใช้แท่งแก้วคนสาร และทิ้งไว้ 1 วัน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน เพื่อไล่ความชื้นและน้ำให้ออกไป



รูปที่ 16 แบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการกระตุ้น 12 M KOH เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 17 แบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการกระตุ้น 24 M KOH เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- 3.4.4 นำแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นแล้วมาทำการคาร์บอนไนซ์ (การเผาที่อุณหภูมิสูง) ในอุณหภูมิที่ต่างกันว่า 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับในเตาเผา

- 3.4.5 เมื่อทำการคาร์บอนเสิร์ฟชั่นแล้ว ให้ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องรอจนเย็น แล้วนำไปล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อล้างประจุไอออนของสารที่ตกค้าง หลังจากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกว่าจะได้ค่า pH เท่ากับ 7 เพื่อปรับสภาพถ่านกัมมันต์ให้เตรียมพร้อมต่อการใช้งานต่อไป



รูปที่ 18 แบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการคาร์บอนไซซ์

- 3.4.6 นำแบคทีเรียเซลลูโลสที่ได้ไปทำการอบให้แห้งอีกครั้งหนึ่งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน เพื่อไล่ความชื้นและน้ำให้ออกจากถ่านกัมมันต์



รูปที่ 19 ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส

3.5 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์

- 3.5.1 หาปริมาณน้ำสูงสุดที่ถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับได้โดยการหยดน้ำกลั่นลงบนผงถ่านกัมมันต์
- 3.5.2 ชั่งตัวรองรับถ่านกัมมันต์ตามปริมาณที่ต้องการ
- 3.5.3 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ตามปริมาณที่กำหนดไว้ 10, 20 และ 30 %wt ในการนำมาไหลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ และนำไปละลายในน้ำกลั่นที่หาได้ในข้อ 3.5.1
- 3.5.4 หยดสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้ลงบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์และกวนอย่างต่อเนื่องให้เป็นเนื้อเดียวกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส
- 3.5.5 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3.5.6 บดตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นผงละเอียดอีกครั้ง
- 3.5.7 ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันในขั้นตอนผลิตไบโอดีเซลต่อไป



รูปที่ 20 ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการอบไล่ความชื้น

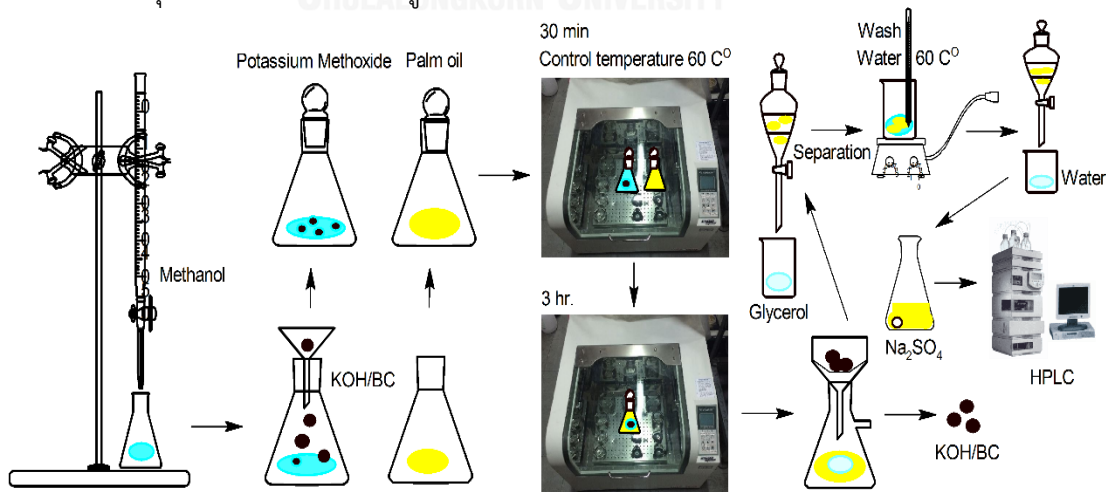
3.6 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

การทดลองนี้ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันแบบกะ (Batch) โดยใช้ไขมันปาล์มทำปฏิกิริยากับเมทานอลที่อัตราส่วนโดยโมล โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านกัมมันต์ที่เตรียมขึ้นมาจากแบคทีเรียเซลลูโลส เพื่อให้ได้ผลผลิตไบโอดีเซลสูงสุด ต้องพิจารณาถึงปัจจัยที่มีความสำคัญต่อผลได้ ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ในงานวิจัยนี้ได้กำหนดปัจจัยต่างๆ ดังนี้

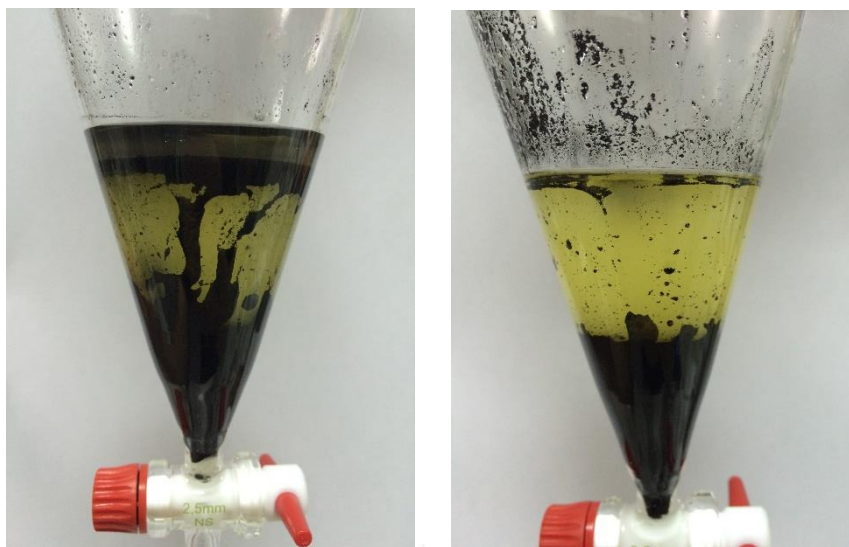
แอลกอฮอล์ที่ใช้ คือ เมทานอล ในการศึกษา อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่ใช้คือ 1:15 โดยโมล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการศึกษา คือ 3 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมัน เวลาในการทำปฏิกิริยาในการศึกษาคือ 3 ชั่วโมง ควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 60

องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ไม่เกินจุดเดือดของเมทานอล ซึ่งมีจุดเดือดเท่ากับ 64.7 องศาเซลเซียส โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีขั้นตอนการทดลองดังต่อไปนี้

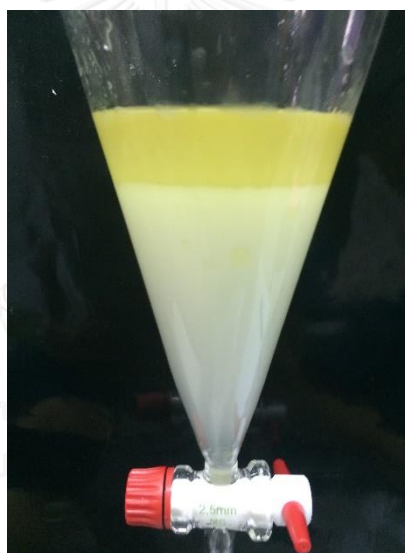
- 3.6.1 เตรียมเครื่องควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่าสำหรับใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส
- 3.6.2 นำน้ำมันปาล์ม 30 มิลลิลิตรและตัวเร่งปฏิกิริยา 0.821 กรัม ที่ถูกผสมกับเมทานอล 19.60 มิลลิลิตร (เพื่อให้เกิดโพแทสเซียมเมทอกไซด์) นำไปเข้าเครื่องควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่า เป็นระยะเวลา 30 นาที เพื่อให้อุณหภูมิของทั้งสองสารตั้งต้นเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส
(หมายเหตุ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และ เมทานอล สามารถดูการคำนวณได้ในภาคผนวก)
- 3.6.3 หลังจาก 30 นาทีแล้วให้นำน้ำมันปาล์มผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเมทานอล ปิดฝาให้สนิทเพื่อป้องกันเมทานอลระเหย ควบคุมอุณหภูมิให้ได้ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้ความเร็ว 700 rpm เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง
- 3.6.4 เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดตามเวลาที่ได้กำหนดไว้ 3 ชั่วโมง ให้หยุดปฏิกิริยาด้วยกรดอะซิติกจนกว่าจะวัดค่า pH ได้ประมาณ 7
- 3.6.5 ให้ทิ้งผลิตภัณฑ์ที่ได้ไว้ ณ อุณหภูมิห้องเพื่อให้เกิดการแยกชั้นกันในกรวยแยกสารระหว่างไบโอดีเซล และ กลีเซอริน โดย specific gravity เป็นเวลาประมาณ 24 ชั่วโมง
- 3.6.6 แยกกลีเซอรินที่อยู่ชั้นล่างออกไป จากนั้นนำไบโอดีเซลที่ได้ไปล้างด้วยน้ำอุ่นที่อุณหภูมิ 50 - 60 องศาเซลเซียส โดยล้างน้ำจนกว่าน้ำก่อนและหลังล้าง จะใสเหมือนกันและไม่มียังเจือปน ประมาณ 5 ครั้ง และวัดค่า pH ของน้ำล้างไบโอดีเซลทุกครั้ง ถ้าวัดได้ค่าประมาณ 7 แล้วให้ทำการเติมโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัสประมาณ 10-20 % ของปริมาตรน้ำมันที่ใสในภาชนะบรรจุ เพื่อกำจัดน้ำที่เหลืออยู่



รูปที่ 21 การสังเคราะห์ไบโอดีเซล



รูปที่ 22 ถ่านกัมมันต์หลังจากหยุดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน



รูปที่ 23 การแยกชั้นกันระหว่างไบโอดีเซลและกลีเซอริน

3.7 การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาและการนำกลับไปใช้ใหม่

นำตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่อยู่บนถ่านกัมมันต์ ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล ด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันในข้อ 3.6 มาทำการฟื้นฟูเพื่อหาประสิทธิภาพของการใช้ซ้ำ โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมาล้างด้วยเอทเธน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำกลับไปใช้ใหม่ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

3.8 การตรวจสอบคุณลักษณะ (Characterization)

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยวิธี Surface area and porosity analyzer เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว (Surface area) ของสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิว หรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน โดยใช้เครื่อง รุ่น Quantachrome / Autosorb-1, Thermo Finnigan / Sorptomatic 1990 ที่ วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยตัวอย่างได้ทำการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนทำการทดสอบ ในการทดสอบได้เลือกใช้ไนโตรเจนในการ Adsorption/Desorption ที่อุณหภูมิ 77.3 เคลวิน เวลาของ Outgas อยู่ที่ 23 ชั่วโมง อุณหภูมิของอยู่ที่ Outgas 250 องศาเซลเซียส น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์ประมาณ 0.087 กรัมของทุกตัวอย่าง สำหรับค่าต่างๆ ที่ได้มานั้นจะใช้สมการของ BET ในการคำนวณออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิว นอกจากนี้ยังสามารถหา ปริมาตรรูพรุนรวม (V_p) และ เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนโดยเฉลี่ย รวมทั้ง กระจายขนาดของรูพรุนในแบบของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

การวิเคราะห์หาชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษา รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก โดยใช้เครื่อง X-Ray diffraction (XRD) รุ่น BRUKER AXS D8DISCOVER โดยใช้ $\text{CuK}\alpha$ กำหนดให้ช่วงวิเคราะห์ 2THETA อยู่ในช่วง 10° - 80° Step time=0.40 Step size=0.02 คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และ เครื่อง X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF) รุ่น BRUKER model S8 Tiger เพื่อบ่งชี้ชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่าง ซึ่งจะบอกปริมาณของธาตุในแต่ละชนิดโดยในงานวิจัยจะทำการวัดค่าปริมาณ โพแทสเซียม เป็นหลักเพื่อดูผลของความแตกต่างกับการวัดด้วย EDX ที่ ศูนย์เครื่องมือ วิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของวัสดุ ขนาด และรูปร่างของอนุภาค 3 มิติ เพื่อดูความแตกต่างที่เกิดขึ้น ซึ่งจะบ่งชี้ให้เห็นทางลักษณะทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงปัจจัยต่างๆ โดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) ที่ 15 kV ในกำลังขยายต่างๆ SEM ร่วมกับ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX), (SEM-EDX) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400 และ Link ISIS Series 300 ที่ 15 kV เพื่อดูปริมาณของธาตุ ออกซิเจน คาร์บอน และโพแทสเซียม ที่อยู่บนพื้นที่ผิวหลังจากทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป ที่ ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การวิเคราะห์ลักษณะหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของถ่านกัมมันต์และตัวเร่งปฏิกิริยา ว่ามีหมู่ฟังก์ชันทางเคมีชนิดใดบ้าง โดยใช้เครื่อง Fourier Transform infrared Spectroscopy (FT-IR) รุ่น The Nicolet 6700 FTIR spectrometer ที่ ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยวิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่น $4,000-650\text{ cm}^{-1}$ และมี resolution อยู่ที่ 0.2 cm^{-1}

การวิเคราะห์ลักษณะการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของถ่านกัมมันต์เมื่อได้รับความร้อน โดยใช้เครื่อง Simultaneous thermal analyzer (STA) ยี่ห้อ Netzsch รุ่น 409 ที่ ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ภายใต้แก๊สไนโตรเจนซึ่งจะไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างที่ทดสอบ โดยให้อัตราความร้อน $10\text{ องศาเซลเซียสต่ออนาที}$ ในช่วงตั้งแต่ $0-800\text{ องศาเซลเซียส}$ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์อยู่ในช่วงประมาณ $7-10\text{ มิลลิกรัม}$ แตกต่างกันไป ปริมาณที่แน่ชัดสามารถดูได้จากบทที่ 4 โดยใช้ถ้วยใส่ตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์คือ Al_2O_3 เพื่อดูความแตกต่างในด้านน้ำหนักของตัวอย่างที่วิเคราะห์ ว่ามีความเปลี่ยนแปลงอย่างไรเมื่อให้ความร้อนที่สูงขึ้น ซึ่งจะสามารถบอกถึงประสิทธิภาพของการทนความร้อนในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ที่ทำการศึกษา

การวิเคราะห์หาปริมาณร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จาก ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยวิเคราะห์ จากเครื่องมือวิเคราะห์ High Performance Liquid Chromatography (HPLC) โดยเลือกใช้วัฏภาคเคลื่อนที่ (Mobile Phase) เป็น 0.25% ของกรดอะซิติกในโทลูอีน และใช้คอลัมน์ชนิด Phenogel column เป็น Size exclusion chromatography (SEC) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7.8 มิลลิเมตร ความยาว 300 มิลลิเมตร ขนาดอนุภาคบรรจุ 5 ไมครอน ความพรุน (Porosity) 100 \AA ต่อกับ injector ยี่ห้อ Rheodyne รุ่น 7125i Sample loop ขนาด 20 ไมโครลิตร ปัม (Pump) ของ waters รุ่น 515 และเครื่องตัววัดชนิด Evaporative Light Scattering Detector (ELSD) ของ SEDEX รุ่น 55 เครื่องประมวลผลรุ่น CWS32 ของบริษัท Sedere ประเทศฝรั่งเศสใช้แก๊สไนโตรเจน (99.5%) ของบริษัทแพร็กซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด ในการระเหยตัวทำละลายออก ที่ คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี วิทยาเขตบางขุนเทียน

3.9 การดำเนินงานวิจัย

| การดำเนินการ | ระยะเวลา (เดือน) | | | | | | | | | | | | | |
|---|------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 1. รวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| 2. เตรียมอุปกรณ์ และสารเคมี | | | ■ | ■ | | | | | | | | | | |
| 3. ทำการผลิต ถ่านกัมมันต์ | | | | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | |
| 4. ศึกษาคุณลักษณะ ถ่านกัมมันต์ | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | |
| 5. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและศึกษาคุณลักษณะ | | | | | ■ | ■ | | | | | | | | |
| 6. ทำการทดลองผลิตไบโอดีเซลและศึกษาคุณลักษณะ | | | | | | ■ | ■ | | | | | | | |
| 7. วิเคราะห์และวิจารณ์ผลการทดลอง | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | |
| 8. จัดทำรูปเล่ม | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |

บทที่ 4

ผลการทดลอง

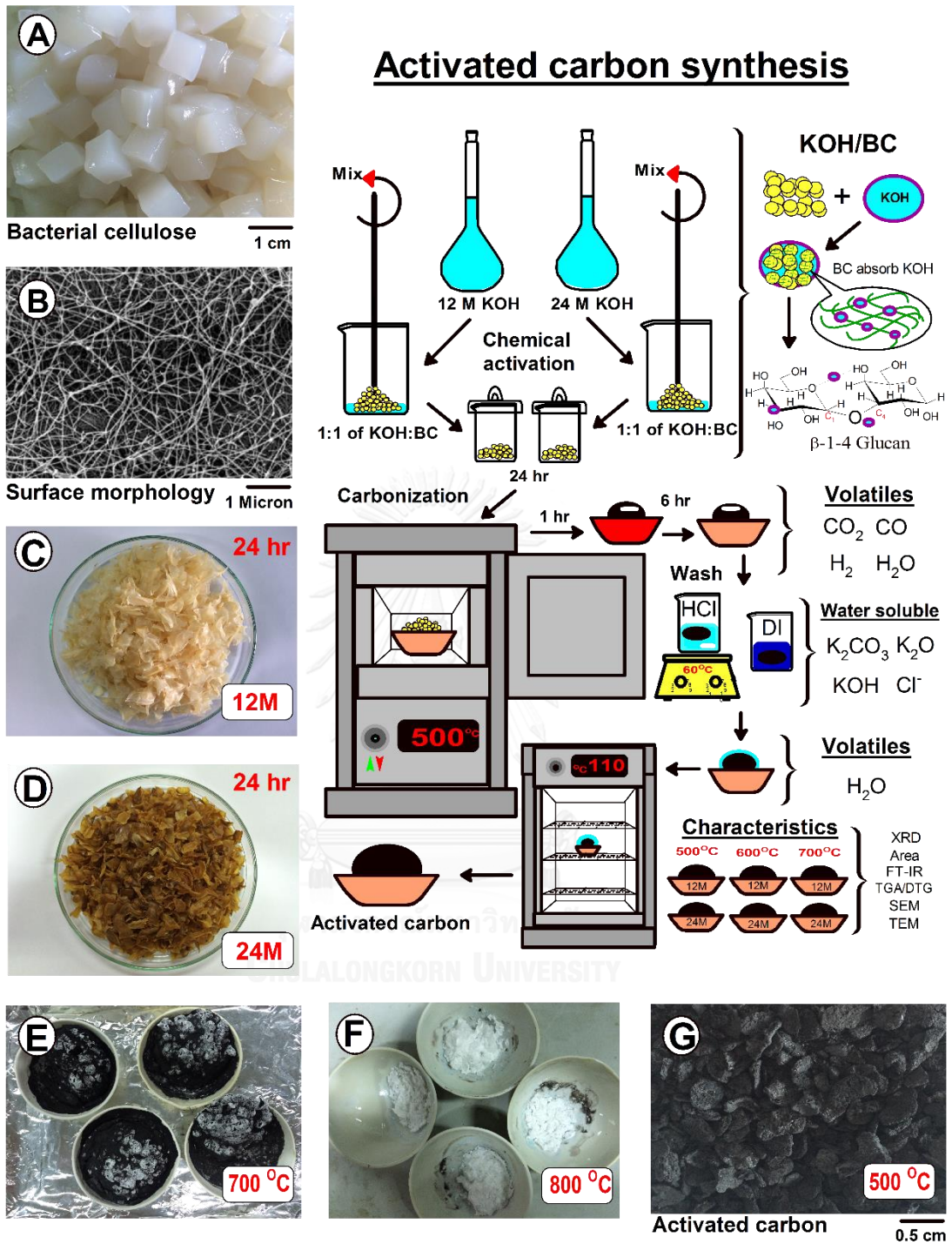
จากการดำเนินการทดลองในห้องปฏิบัติการ ตามขั้นตอนที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 เพื่อตอบวัตถุประสงค์ของการวิจัยในครั้งนี้ ได้ทำการนำเสนอและวิเคราะห์ข้อมูลในรูปแบบของตารางและกราฟเพื่อให้สอดคล้องตามวัตถุประสงค์ในบทที่ 1 จากการนำแบคทีเรียเซลลูโลสไปผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และผ่านกระบวนการคาร์บอนซ์ เพื่อผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ ซึ่งทำให้เกิดโครงสร้างทางรูพรุนที่เหมาะสมต่อการนำไปทำเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ิฟิเคชันสำหรับการผลิตไบโอดีเซล

จากบทที่ 3 ถ่านกัมมันต์ที่ผลิตขึ้นได้นั้นมีความแตกต่างกันตรงที่ ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการกระตุ้นโดยใช้ความเข้มข้นที่แตกต่างกันที่ 12 และ 24 โมลาร์ ในสภาวะที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันออกไปที่ 500, 600, 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการนำไปใช้ทำตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ิฟิเคชัน

ในส่วนของบทนี้ จะถูกแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ด้วยกันคือ ส่วนแรกจะเป็นการตรวจสอบคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่ผลิตขึ้นมาได้ ส่วนต่อมาคือการตรวจสอบคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่ถูกทำไปเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนสุดท้ายจะเป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นั้นไปทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ิฟิเคชันสำหรับการผลิตไบโอดีเซล และการนำตัวเร่งปฏิกิริยาน่ากลับมาใช้ใหม่

4.1 การตรวจสอบคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส

ในส่วนของ การตรวจสอบคุณลักษณะของแบคทีเรียเซลลูโลส ที่ถูกกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชัน จะถูกตรวจสอบคุณลักษณะด้วย X-Ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Surface area and porosity analyzer, Fourier Transform infrared Spectroscopy (FT-IR) และ Simultaneous thermal analyzer (STA) เพื่อศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมี ของถ่านกัมมันต์ที่ผลิตได้



รูปที่ 24 การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์

จากรูปที่ 24 การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากแบคทีเรียเซลลูโลส โดยการนำแบคทีเรียเซลลูโลสผ่านกระบวนการกักกัมมันต์ โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และความร้อนในการกระตุ้นให้เกิดโครงสร้างทางรูพรุน ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการกระตุ้นทางเคมี โดยแบคทีเรียเซลลูโลสจะดูดซับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เมื่อให้ความร้อนในขั้นตอนการคาร์บอนไนซ์จะเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ทำให้สารต่างๆ ระบายออกจากโครงสร้างของแบคทีเรียเซลลูโลส เกิดเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุนของสารที่หลุดออกไป ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ในงานวิจัยได้ศึกษาผลของความเข้มข้นที่ 12 และ 24 โมลาร์ ของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในอัตราส่วนแบคทีเรียเซลลูโลสต่อโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ 1:1 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิที่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียสตามลำดับ เพื่อดูผลของปัจจัยต่างๆ ที่เกิดขึ้น

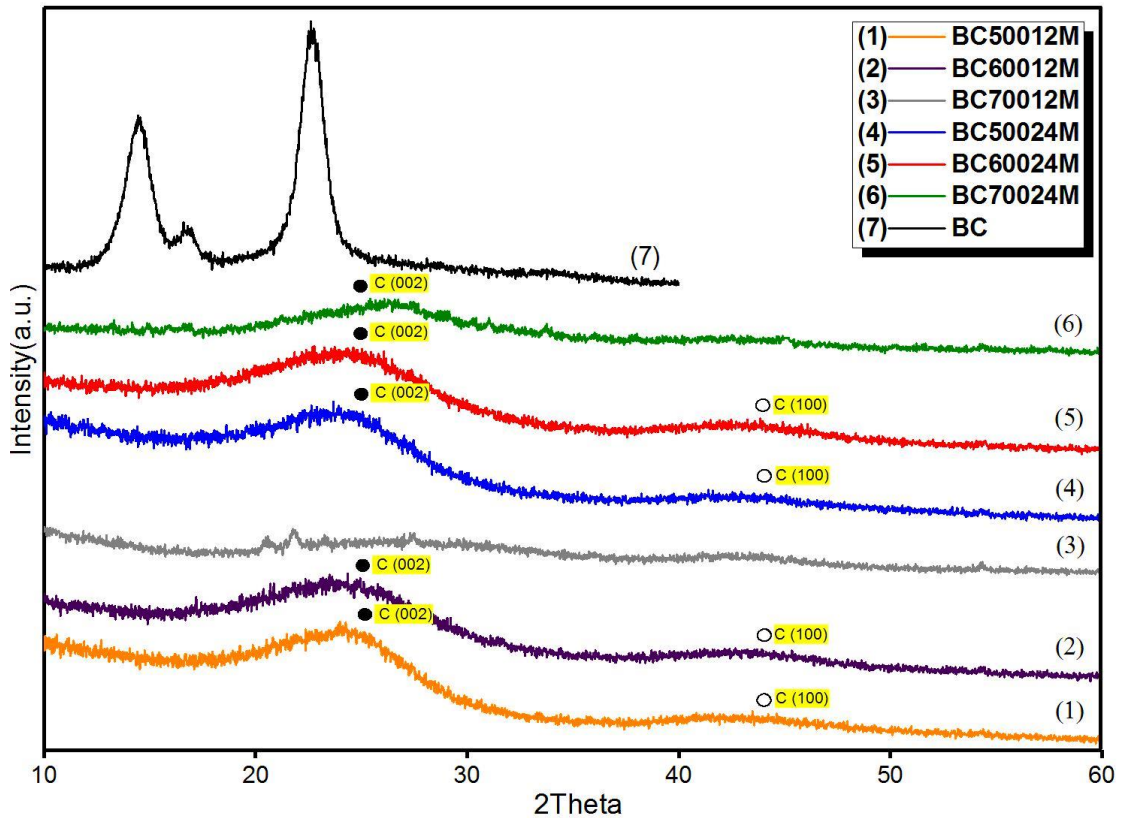
ในรูปที่ 24A แสดงถึงลักษณะทางกายภาพของแบคทีเรียเซลลูโลสก่อนกระบวนการกระตุ้นจากภาพจะเห็นว่าแบคทีเรียเซลลูโลสที่ใช้ในการศึกษานั้นมีลักษณะทางกายภาพเป็นสีขาว คล้ายวุ้นมะพร้าว มีขนาดคล้ายลูกเต๋ายาวขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร โดยสังเคราะห์มาจากการเลี้ยงเชื้อแบคทีเรีย *Acetobacter xylinum*^[54]

รูปที่ 24B แบคทีเรียเซลลูโลสในกำลังขยายสูงมีลักษณะโครงสร้างเป็นเส้นใยเล็กๆ และมีองค์ประกอบทางเคมีดังแสดงในตารางที่ 6 ซึ่งมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบอยู่ภายใน ทำให้มีความเหมาะสมต่อการนำไปสังเคราะห์เป็นถ่านกัมมันต์

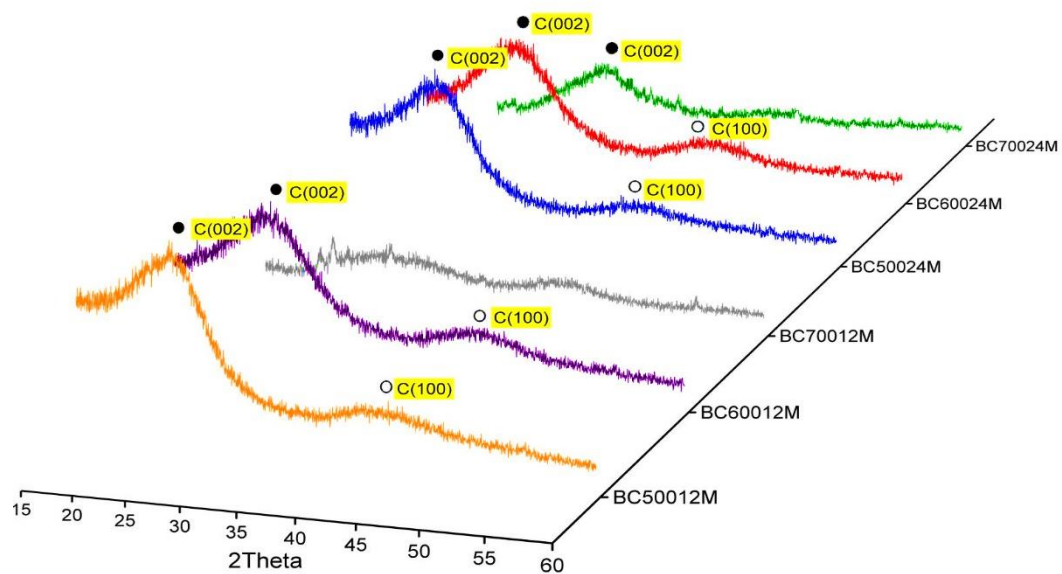
รูปที่ 24C และ 24D จะเห็นถึงความแตกต่างกันของความเข้มข้นที่ใช้ที่ 12 และ 24 โมลาร์ ในขั้นตอนการกระตุ้นเมื่อเวลาผ่านไป 24 ชั่วโมง ก่อนการทำคาร์บอนไนซ์ สีของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ใช้ในความเข้มข้นในการกระตุ้นที่ 24 โมลาร์ จะให้สีที่เข้มกว่าการกระตุ้นที่ 12 โมลาร์ บ่งชี้ว่าผลของความเข้มข้นส่งผลต่อการดูดซับของแบคทีเรียเซลลูโลส ซึ่งจะนำไปสู่การเกิดโครงสร้างทางรูพรุนที่แตกต่างกัน

รูปที่ 24E และ 24F จะเห็นถึงความแตกต่างของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง โดยอุณหภูมิสูงสุดที่สามารถทำให้เกิดถ่านกัมมันต์ได้คือที่ 700 องศาเซลเซียส ส่วนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสแบคทีเรียเซลลูโลสเกิดการเผาไหม้จนหมดกลายเป็นขี้เถ้า 100 % ซึ่งต่างจากถ่านกัมมันต์ในรูปที่ 24G อย่างชัดเจน ที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิที่ 500 องศาเซลเซียส

4.1.1 การตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเครื่อง X-Ray diffraction (XRD) โดยลักษณะของกราฟ XRD ที่ได้จากถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อถ่านกัมมันต์ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ใช้ความเข้มข้นที่แตกต่างกันที่ 12 และ 24 โมลาร์ ในอุณหภูมิที่แตกต่างกันที่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงในการคาร์บอนไซส์ ดังแสดงในรูปที่ 25 และ 26



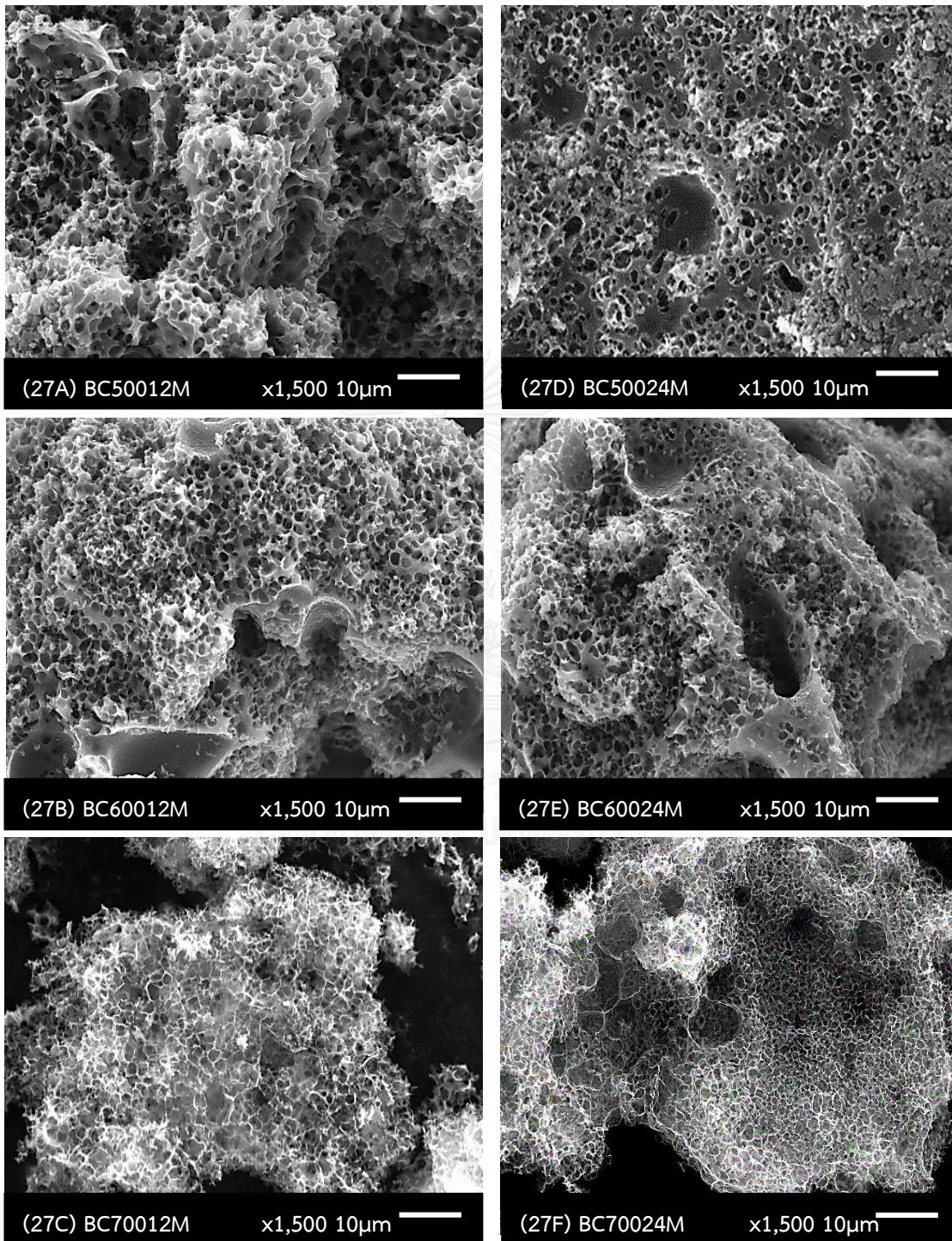
รูปที่ 25 XRD ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส



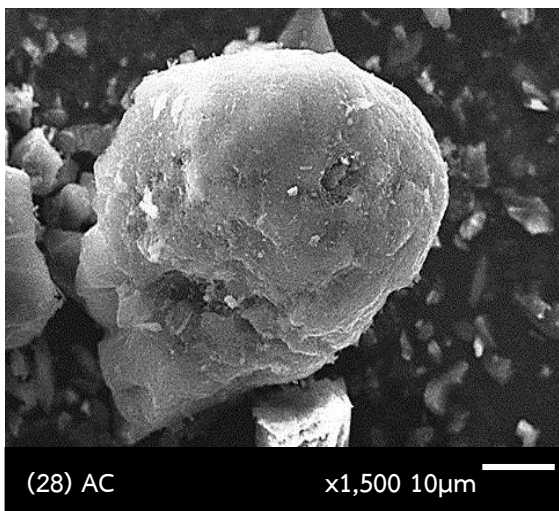
รูปที่ 26 XRD ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสในรูป 3 มิติ

จากรูปที่ 25 และ 26 กราฟ XRD ที่ได้จากถ่านกัมมันต์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และ อุณหภูมิ ที่แตกต่างกัน ปรากฏว่าเกิดพีคในลักษณะแถบกว้างในตำแหน่ง 2θ ที่ 22.5° (002) และ 45° (100) ซึ่งเป็นตำแหน่งคาร์บอนอสัณฐาน^[74] หรือ Amorphous (รูปโครงสร้างหนึ่งที่มีการเรียงตัวของอะตอมแบบโครงข่ายที่ไม่มีระเบียบ) โดยทั้ง 2 พีค จะขยายกว้างขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งบ่งชี้ว่าผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นส่งผลต่อตำแหน่งคาร์บอนอสัณฐานที่เกิดขึ้น โดยถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสในกราฟเส้นที่ (1) ถึง (6) มี Crystallinity ที่ลดลงกว่าตอนเป็นแบคทีเรียเซลลูโลสที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ในกราฟเส้นที่ (7) โดยโครงสร้างที่เกิดขึ้นมาใหม่อาจเรียกได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบอสัณฐาน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา^[69] ซึ่งบ่งชี้ว่าผลของความเข้มข้นและอุณหภูมิในการคาร์บอนไนซ์ส่งผลต่อ Crystallinity ที่เปลี่ยนไป และเนื่องจากลักษณะกราฟที่ได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนออกไม่ชัดเจนและเป็นแถบกว้างๆ เมื่อทำการเปรียบเทียบอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการคาร์บอนไนซ์จะพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ Crystallinity ลดน้อยลงสังเกตได้จากกราฟเส้นที่ (3) และ (1) ซึ่งแตกต่างกันอย่างชัดเจน แสดงว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิอาจจะไปทำลายโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ นอกจากนี้ในกราฟเส้นที่ (5) เปรียบเทียบกับกราฟเส้นที่ (6) เมื่อความเข้มข้นที่ใช้เท่ากัน ผลของอุณหภูมิแสดงให้เห็นว่าการที่อุณหภูมิสูงขึ้นจาก 600 ไปเป็น 700 องศาเซลเซียส ทำให้ตำแหน่งคาร์บอนอสัณฐานลดน้อยลงจากเดิมที่มีอยู่ 2 ตำแหน่ง เหลือเพียงตำแหน่งเดียว ซึ่งทั้ง 2 การเปรียบเทียบข้างต้น บ่งชี้ตรงกันว่า อุณหภูมิที่ 700 องศาเซลเซียส ไม่เหมาะสมต่อการนำไปสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ ในส่วนของด้านความเข้มข้นที่ใช้ 12 และ 24 โมลาร์ ในกราฟเส้นที่ (1) และ (2) เปรียบเทียบกับกราฟเส้นที่ (4) และ (5) พบว่าลักษณะของกราฟ XRD ที่ได้มีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน ไม่พบความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียสตามลำดับ แสดงว่าผลของความเข้มข้นอาจจะไม่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างอสัณฐาน ของถ่านกัมมันต์ที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว แต่เมื่อเปรียบเทียบกราฟเส้นในรูปที่ (3) กับ (6) พบว่าผลของความเข้มข้นส่งผลต่อการเกิดขึ้นของตำแหน่งคาร์บอนอสัณฐาน โดยในกราฟเส้นที่ (6) มีตำแหน่งคาร์บอนอสัณฐานที่ 22.5° (002) ส่วนกราฟเส้นที่ (3) ไม่ปรากฏ บ่งชี้ว่าความเข้มข้นที่ 12 โมลาร์ ไม่สามารถที่จะทำให้เกิดคาร์บอนอสัณฐานในตำแหน่งดังกล่าวที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และเมื่อดูจากภาพรวมลักษณะของกราฟ XRD ที่ได้นั้น ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อกระบวนการคาร์บอนไนซ์ โดยให้ตำแหน่งคาร์บอนอสัณฐานครบทั้ง 2 ตำแหน่ง ซึ่งจะสอดคล้องกับงานวิจัยต่างๆ^[75] ที่ทำการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ จากรูปแบบของ XRD ที่เกิดขึ้นนั้นสามารถสรุปผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ จากแบคทีเรียเซลลูโลสได้ดังนี้ อุณหภูมิและความเข้มข้นอยู่ที่ 500 และ 600 องศาเซลเซียส และ 12 และ 24 โมลาร์ ตามลำดับ เมื่อใช้ สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนักต่อถ่านกัมมันต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมงในการคาร์บอนไนซ์ ด้วยวิธีการกระตุ้นทางเคมี

4.1.2 การตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเครื่อง SEM (Scanning Electron Microscopy) เพื่อการศึกษา
 สัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์จากแบคทีเรียเซลลูโลส

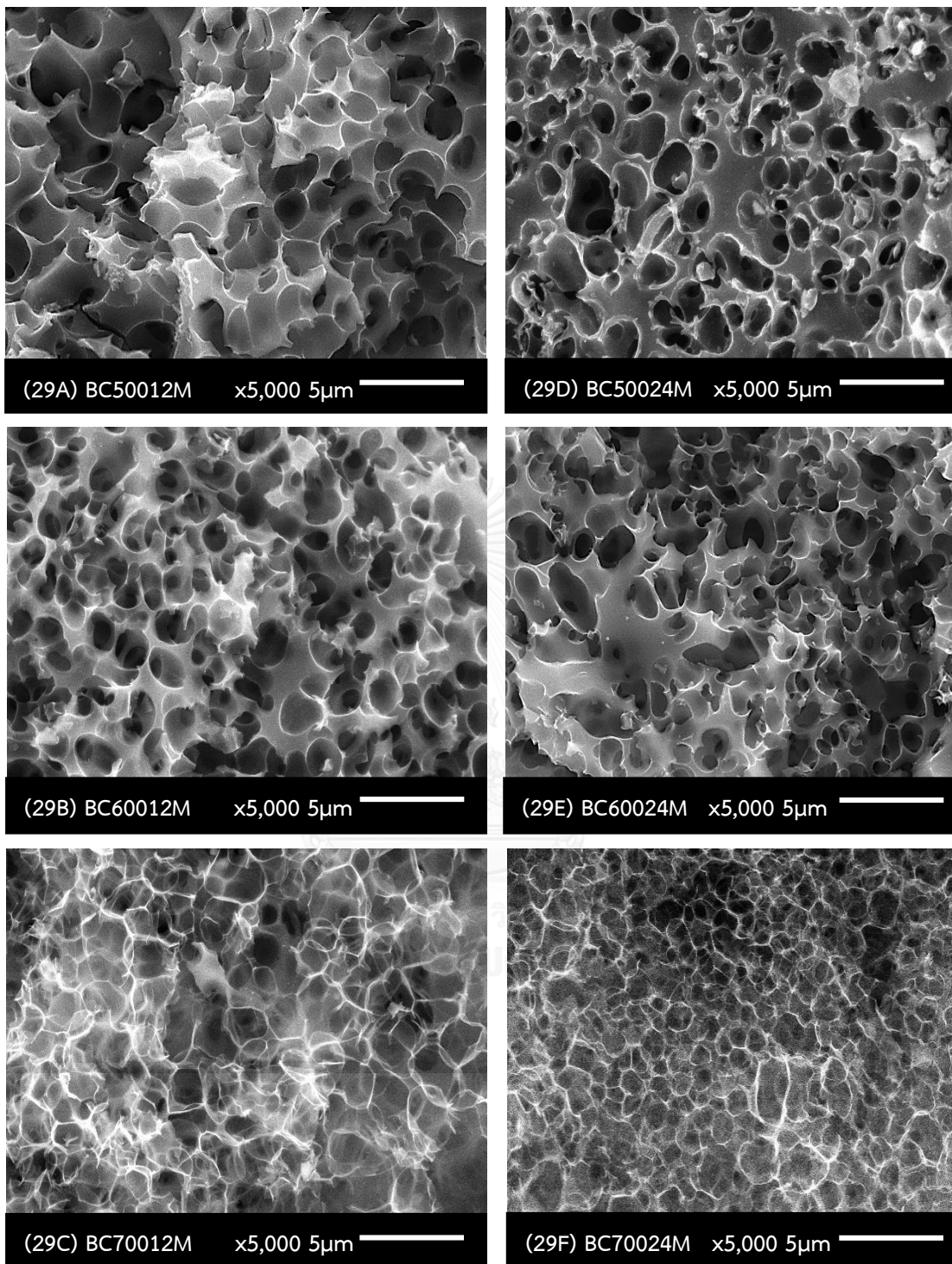


รูปที่ 27 SEM ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส ในกำลังขยาย 1,500 เท่า

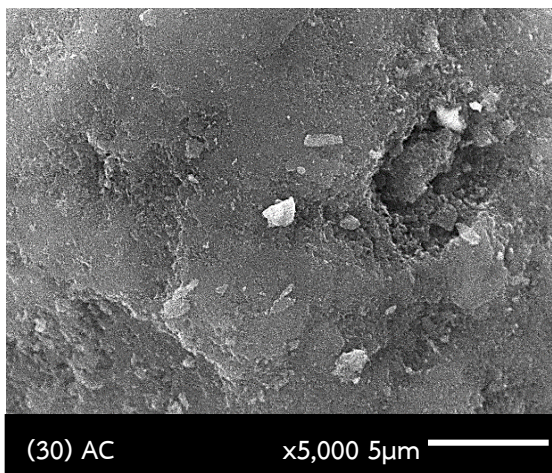


รูปที่ 28 SEM ที่ได้จากถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม ในกำลังขยาย 1,500 เท่า

จากรูปที่ 27 และ 28 แสดงภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส ที่ถูกกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และ ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม ตามลำดับ โดยภาพที่ถ่ายได้นั้นแสดงลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ซึ่งพบว่าลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสนั้น มีพื้นผิวภายนอกมีลักษณะเป็นรูพรุน กลมๆ กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งแตกต่างจากถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมเนื่องจากวัตถุดิบที่ใช้และวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์ส่งผลให้เกิดความแตกต่างกัน เมื่อเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นที่ใช้ 12 และ 24 โมลาร์ ในรูปภาพ 27A กับ 27D, 27B กับ 27E และ 27C กับ 27F พบว่าลักษณะของการเกิดรูพรุนบนพื้นผิวภายนอกค่อนข้างเหมือนกันคือ มีรูพรุนขนาดประมาณ 1 μm บนพื้นผิวภายนอกจำนวนมากและกระจายตัว เมื่อดูให้ละเอียดลงไปพบว่ารูปภาพ 27A กับ 27D ลักษณะของรูพรุนบนพื้นผิวในภาพ 27D ที่ใช้ความเข้มข้น 24 โมลาร์ ในการกระตุ้นทางเคมี มีความสม่ำเสมอว่าที่ถูกกระตุ้นโดยความเข้มข้น 12 โมลาร์ ซึ่งแสดงว่าผลของความเข้มข้นส่งผลต่อลักษณะของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่ได้ ในส่วนของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการคาร์บอนไนซ์ นั้นส่งผลทำให้ภาพถ่ายที่ได้นั้นมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดในรูป 27A กับ 27C, 27E กับ 27F เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนจาก 500 องศาเซลเซียส เพิ่มขึ้นเป็น 700 องศาเซลเซียส พบว่าลักษณะทางโครงสร้างของรูพรุนถูกทำลายลงอย่างเห็นได้ชัดสังเกตจากภาพถ่ายที่ลักษณะเส้นใยบางๆ ไม่มีบริเวณที่เป็นพื้นผิวที่มั่นคงและชัดเจน ซึ่งสอดคล้องกับผลของ XRD ที่ได้ ซึ่งทั้ง 2 วิธีนี้แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสไม่เหมาะสมต่อกระบวนการคาร์บอนไนซ์ เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงเกินไปทำลายโครงสร้างทางรูพรุนและส่งผลต่อความแข็งแรงของวัสดุ



รูปที่ 29 SEM ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส ในกำลังขยาย 5,000 เท่า



รูปที่ 30 SEM ที่ได้จากถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม ในกำลังขยาย 5,000 เท่า

เมื่อทำการเปรียบเทียบให้ชัดเจนมากยิ่งขึ้นใน รูปที่ 29 และ 30 ลักษณะภาพถ่าย SEM ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส โดยการเพิ่มกำลังขยายจาก 1,500 เป็น 5,000 เท่า นั้น พบว่าลักษณะของพื้นที่ผิวที่ได้นั้นมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดเจนมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพภายนอกของรูพรุนนั้นถูกทำลายลงดังรูปที่ 29C และ 29F และเมื่อเปรียบเทียบในส่วนของความเข้มข้นที่ใช้ พบว่าความเข้มข้นที่ 12 โมลาร์ ให้ขนาดและจำนวนรูพรุนน้อยกว่า การที่ใช้ความเข้มข้นที่ 24 โมลาร์ อย่างเห็นได้ชัดเจน โดยลักษณะรูพรุนที่ได้กล่าวมานั้นเป็นแค່รูพรุนขนาดใหญ่ประมาณ 1 μm ที่พื้นที่ผิวภายนอกเท่านั้นจำเป็นต้องใช้วิธีการศึกษาอื่นๆ อธิบายรูพรุนที่มีขนาดเล็กลงมา หรือรูพรุนที่กล็อง SEM ไม่สามารถถ่ายภาพออกมาได้ และเมื่อเปรียบเทียบกับ รูปที่ 30 แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส มีลักษณะพื้นที่ผิวเปิดรูพรุนมากกว่าถ่านกัมมันต์ในอุตสาหกรรม

ด้วยข้อจำกัดของการใช้เครื่อง SEM ที่มีกำลังขยายที่น้อย ส่งผลให้ไม่สามารถแสดงภาพถ่ายขนาดรูพรุนที่เล็กลงไปได้อีกกว่านี้ ที่ซ่อนอยู่ภายในรูพรุนอีกชั้นหนึ่งจำเป็นต้องใช้เทคนิค BET Surface Area ต่อไป โดยได้วิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุน การกระจายขนาดรูพรุน และเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของรูพรุน ซึ่งจะสามารถบ่งบอกประเภทของรูพรุนที่อยู่ภายในโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นมาได้

4.1.3 การตรวจสอบคุณลักษณะเพื่อการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยวิธี Surface area and porosity analyzer, BET surface area เป็นการวัดพื้นที่ผิวของอนุภาคในหน่วยของพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก (m^2/g) โดยใช้เทคนิคของการวิเคราะห์ BET surface area

ตารางที่ 7 ลักษณะของรูพรุนและค่าพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส

| ตัวอย่างถ่านกัมมันต์ | S_{BET} (m^2/g) | V_t (cm^3/g) | เส้นผ่านศูนย์กลาง (\AA) |
|----------------------|--|----------------------------------|------------------------------------|
| AC | 850.54 | 0.8716 | 40.99 |
| BC50012M | 288.78 | 0.2087 | 28.91 |
| BC60012M | 489.38 | 0.2723 | 22.26 |
| BC70012M | 1,273.17 | 0.8131 | 25.54 |
| BC50024M | 346.12 | 0.2388 | 27.60 |
| BC60024M | 465.44 | 0.2775 | 23.85 |
| BC70024M | 808.09 | 0.5958 | 29.49 |

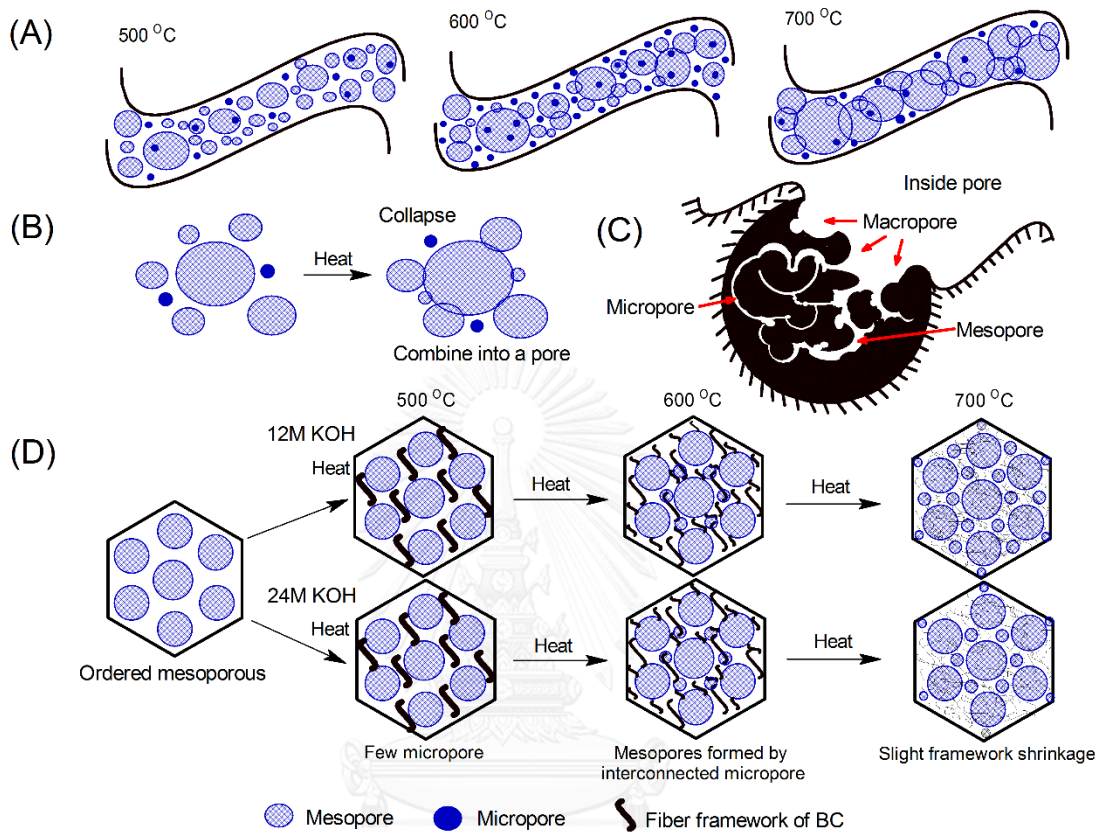
จากตารางที่ 7 แสดงค่าพื้นที่ผิวที่วัดได้ด้วยวิธี BET surface area โดยใช้ความเข้มข้นที่แตกต่างกันของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ 12 และ 24 โมลาร์ ในอุณหภูมิของการคาร์บอนที่แตกต่างกันที่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ผลของอุณหภูมิ เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นตามลำดับจะทำให้ได้ค่าพื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้น โดยสังเกตได้จาก S_{BET} (m^2/g) ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกันไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นที่ 12 หรือ 24 โมลาร์ โดยสามารถเรียงลำดับค่าพื้นที่ผิวจากสูงสุดไปน้อยสุดได้ดังนี้

$$\text{BC70012M} > \text{BC60012M} > \text{BC50012M}$$

$$\text{BC70024M} > \text{BC60024M} > \text{BC50024M}$$

ในส่วนของปริมาตรรูพรุนโดยรวม V_t (cm^3/g) นั้นก็ให้ผลในแนวโน้มเช่นเดียวกันกับแนวโน้มของค่าของพื้นที่ผิว กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ค่าปริมาตรเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากอุณหภูมิไปช่วยทำให้โครงสร้างทางรูพรุนของถ่านกัมมันต์เปิดออก เกิดการเชื่อมโยงกันระหว่างส่วนที่เปิดออกมา ส่งผลให้ค่าความพรุนของถ่านกัมมันต์มีค่าเพิ่มสูงขึ้น ทำให้ค่าพื้นที่ผิวสูงขึ้นตามไปด้วย และในส่วนสุดท้ายคือ ค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน ปรากฏว่าการที่อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นกลับทำให้ค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนลดน้อยลง แทนที่จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตามค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน จากข้อมูลในตารางข้างต้นพบว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นที่ 12

หรือ 24 โมลาร์ ให้ค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเหมือนกันคือ ให้ค่าเฉลี่ยที่น้อยกว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส การกระตุ้นโครงสร้างของแบคทีเรียเซลล์ูโลสทำให้เกิดโครงสร้างทางรูพรุนที่มีขนาดเล็กเกิดขึ้นมาได้นั้น แสดงดังรูปที่ 31A และ 31D



รูปที่ 31 การเกิดรูพรุนของแบคทีเรียเซลล์ูโลส

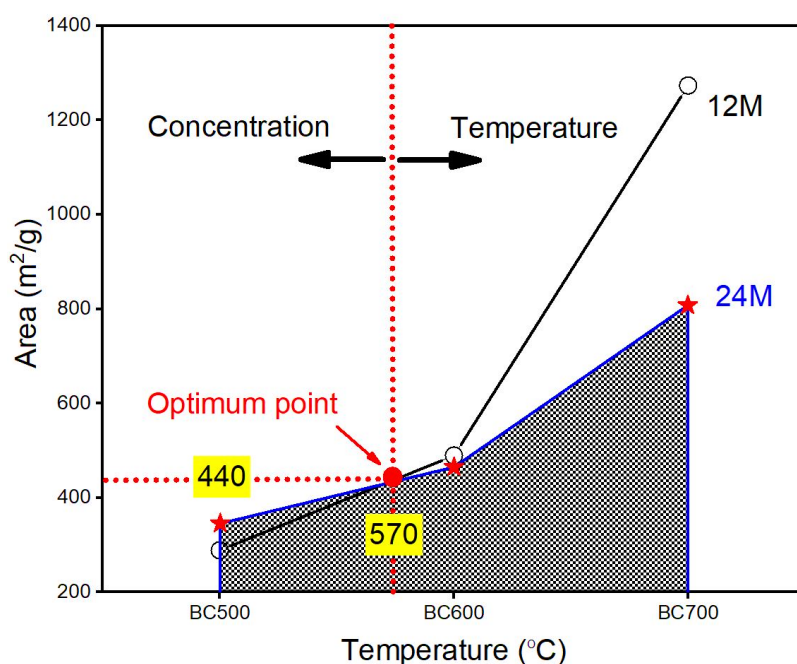
ค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมีค่าต่ำสุดที่ 22-24 Å ในการเตรียมโดยใช้อุณหภูมิที่ 600 องศาเซลเซียส แสดงว่าอุณหภูมิที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดโครงสร้างทางรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่าอุณหภูมิที่ 500 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจาก 600 ไปเป็น 700 องศาเซลเซียส ค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางกลับมามีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าของพื้นที่ผิวและปริมาตร เนื่องมาจากอุณหภูมิที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่สูงที่สุดที่ทำให้สังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ได้ ก่อนเกิดการสลายตัวกลายเป็นเถ้าเกือบทั้งหมดเมื่ออุณหภูมิเป็น 800 องศาเซลเซียส จากการให้ความร้อนที่ 700 องศาเซลเซียส จะได้ถ่านกัมมันต์ที่มีค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนอยู่ที่ 25-29 Å ซึ่งสามารถกระตุ้นโครงสร้างทางรูพรุนได้ โดยจะเกิดการเผาไหม้ค่อนข้างรุนแรง ทำให้รูพรุนขนาดเล็กและขนาดใหญ่เกิดการยุบตัวแล้วรวมตัวกันใหม่ทำให้มีรูพรุนขนาดใหญ่เกิดขึ้น^[76] ดังในรูป 31B ส่งผลให้ค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่ 600 องศาเซลเซียส ที่ให้ค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนอยู่ที่ 22-24 Å แต่โครงสร้างทางรูพรุนที่เกิดขึ้นในการให้ความร้อนที่ 700

องศาเซลเซียส นั้นไม่แข็งแรงดังรูป 29C และ 29F ที่มีลักษณะเป็นรูพรุนที่มีผนังเป็นแผ่นบางๆ โดยสามารถเรียงลำดับขนาดเฉลี่ยรูพรุนจากค่าสูงสุดไปค่าน้อยได้ดังนี้

$$BC50012M > BC70012M > BC60012M$$

$$BC70024M > BC50024M > BC60024M$$

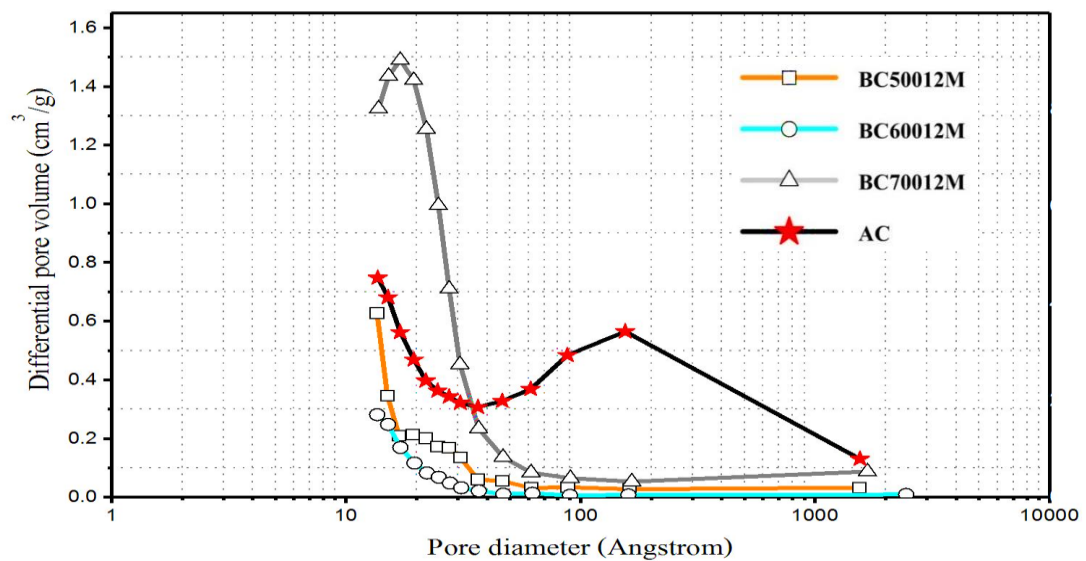
ในส่วนของความเข้มข้นเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ใช้เท่ากันพบว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มความเข้มข้นให้มีสูงขึ้นจาก 12 ไปเป็น 24 โมลาร์ จะทำให้ได้ค่าพื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้น แต่อุณหภูมิที่ 600 และ 700 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มความเข้มข้นให้สูงขึ้นกลับทำให้ค่าพื้นที่ผิวที่ได้



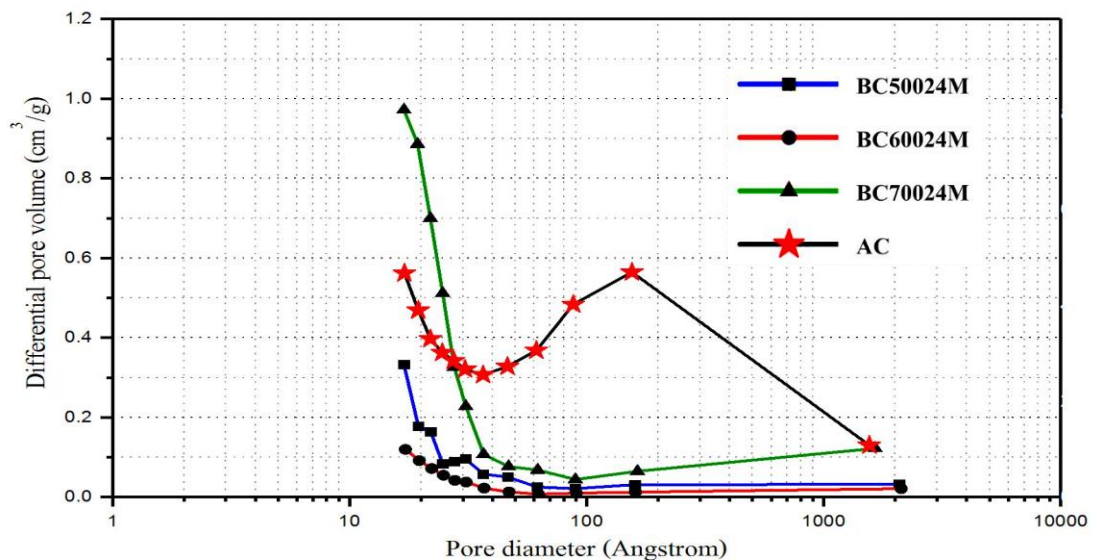
รูปที่ 32 ผลของความเข้มข้นและอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์

มีค่าลดลงเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Over-activation^[77] ซึ่งบ่งชี้ว่าอุณหภูมิที่ 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ไม่เหมาะสมในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ เนื่องจากค่าพื้นที่ผิวที่ได้มีค่าน้อยลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น แสดงว่าการเพิ่มความเข้มข้นที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 และ 700 องศาเซลเซียส ผลของปัจจัยด้านความเข้มข้นส่งผลน้อยกว่าปัจจัยด้านอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ จากรูปที่ 32 แสดงตำแหน่งของจุด Optimum point ทำให้สามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ Optimum ในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ และความเข้มข้นที่ 24 โมลาร์ มีความเหมาะสมมากกว่าความเข้มข้นที่ 12 โมลาร์ เนื่องจากค่าพื้นที่ผิวที่ความเข้มข้นที่ 24 โมลาร์ มีค่ามากกว่าค่าพื้นที่ผิวที่ความเข้มข้นที่ 12 โมลาร์ และค่าเฉลี่ยเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุนจากตารางที่ 7 จะอยู่ในช่วง 22-29 Å ซึ่งจัดเป็นรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) ซึ่งเหมาะต่อการนำไปใช้ประโยชน์ในการเร่งปฏิกิริยา หรือ ใช้ดูดซับสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่

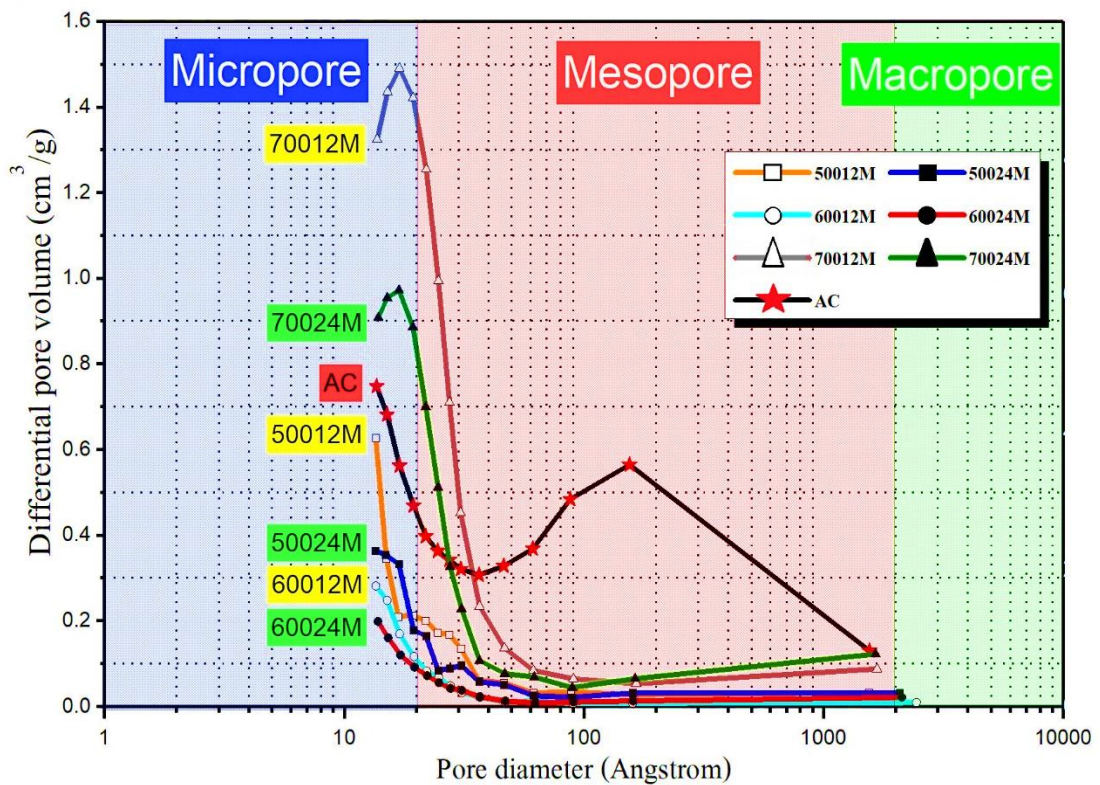
เมื่อทำการเปรียบเทียบถ่านกัมมันต์ที่ผลิตได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสกับถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมจากการวิเคราะห์ในส่วนของรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) ถึง รูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) ปรากฏว่า ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมให้ค่าพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และ ค่าเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุนของรูพรุน ทั้งสามค่ามากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส เมื่อทำการเปรียบเทียบกับกราฟกระดุนด้วยสารเคมีชนิดอื่นๆ^{[56],[78]} ซึ่งให้ค่าพื้นที่ผิวที่มากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม



รูปที่ 33 การกระจายตัวของเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุน โดยใช้ KOH ต่อ BC ที่ความเข้มข้น 12 โมลาร์ ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (BJH Pore Size Distribution)



รูปที่ 34 การกระจายตัวของเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุน โดยใช้ KOH ต่อ BC ที่ความเข้มข้น 24 โมลาร์ ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (BJH Pore Size Distribution)

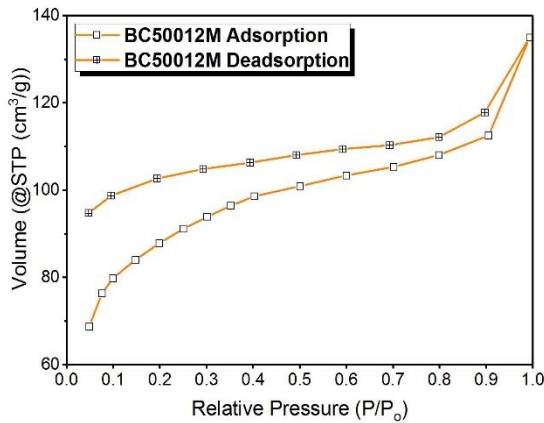


รูปที่ 35 การกระจายตัวของเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุน (BJH Pore Size Distribution) โดยใช้ KOH ต่อ BC ที่ความเข้มข้น 12 และ 24 โมลาร์ ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก

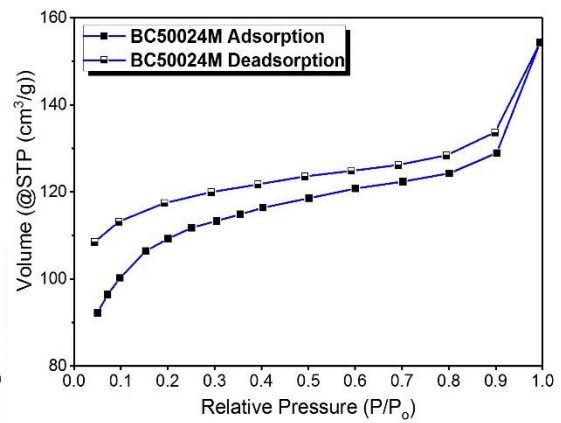
จากรูปที่ 33 และ 34 แสดงลักษณะการกระจายตัวของเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุนโดยใช้ความเข้มข้นที่ 12 และ 24 โมลาร์ ตามลำดับ ปรากฏว่าทั้ง 2 ความเข้มข้นให้ลักษณะการกระจายตัวที่เหมือนกันเมื่อใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่เท่ากัน ซึ่งค่าการกระจายตัวของเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุนที่ได้ นั้นจะอยู่ในช่วง 20-30 Å ซึ่งจัดเป็นรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) สังเกตได้จากยอด peak ที่สูงในแต่ละเส้น ซึ่งจะบ่งบอกถึงปริมาตร และความกว้างของ peak ซึ่งจะบ่งบอกถึงช่วงของค่าเฉลี่ยเส้นผ่าศูนย์กลาง จากรูปที่ 35 ปรากฏว่าการกระจายตัวมีลักษณะที่แตกต่างกันตามอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์มากกว่าความเข้มข้นที่ใช้ต่างกัน โดยอุณหภูมิที่ 700 องศาเซลเซียส มีช่วงของการกระจายตัวที่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับอุณหภูมิที่ 600 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

จะเห็นได้ว่า BJH Pore Size Distribution ไม่สามารถอธิบายการกระจายตัวของรูพรุนในช่วงที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) และช่วงรูพรุนขนาดใหญ่ (Macropore) ได้เนื่องจาก BJH Pore Size Distribution จะใช้อธิบายได้ดีในช่วงความดัน (P/P_0) ที่มากกว่า 0.35 และกำหนดรูปร่างของรูพรุนเป็นทรงกระบอก โดยใช้สมการ Kelvin equation และ thickness (t-curve) ในการคำนวณ ทำให้ไม่สามารถอธิบายรูพรุนในช่วงขนาดเล็กและรูพรุนในช่วงขนาดใหญ่ได้ แต่จะใช้ได้ดีในช่วงของการกระจายตัวรูพรุนขนาดกลางจนถึงรูพรุนขนาดใหญ่ที่อยู่ในช่วงรูพรุนขนาดกลาง

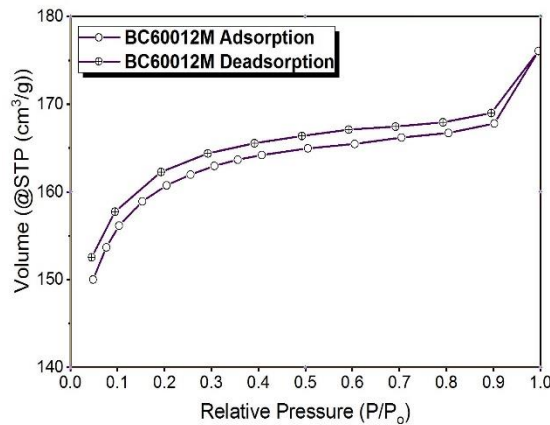
(Mesopores) และจากรูปที่ 35 ลักษณะเส้นกราฟที่ได้ทุกเส้นเหมือนกับว่ามีเส้นที่เริ่มมาจาก 10 องศา ในทางซ้ายมือของกราฟซึ่งมีแนวโน้มว่าจะมีรูพรุนขนาดเล็กกว่ากระจายตัวอยู่ในช่วงดังกล่าว ทำให้จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้อิซอเทอมของการทดลองพิจารณาว่าขนาดรูพรุนที่สังเคราะห์ได้นั้นมีรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) เกิดขึ้นหรือไม่



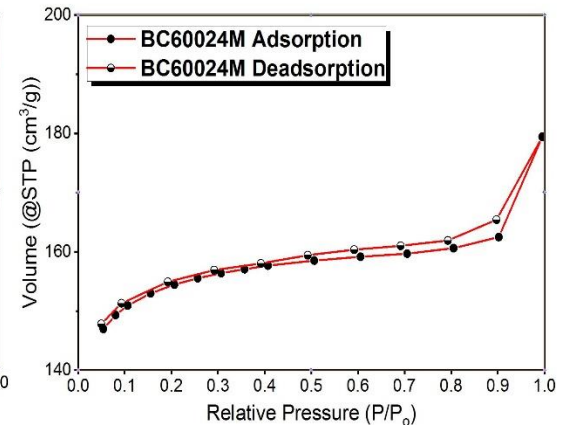
(36A) BC50012M



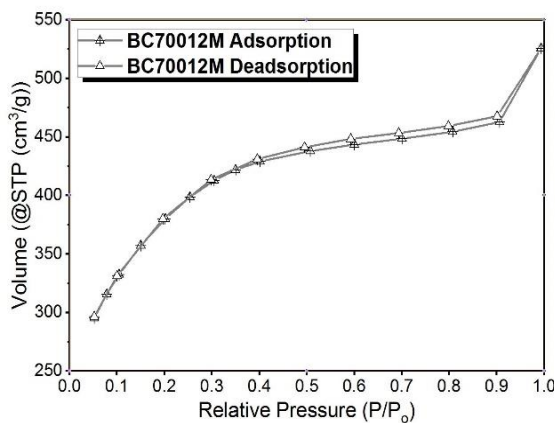
(36B) BC50024M



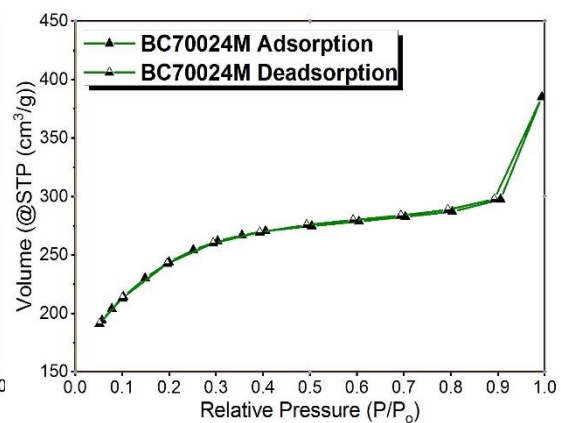
(36C) BC60012M



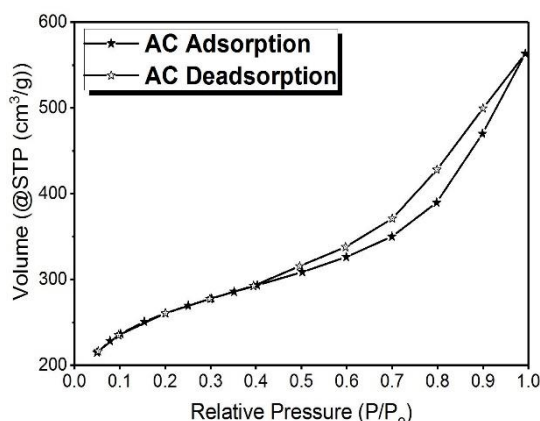
(36D) BC60024M



(36E) BC70012M



(36F) BC70024M



(36G) ไอโซเทอมของถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม

รูปที่ 36 ไอโซเทอมของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส

จากรูปที่ 36 แสดงไอโซเทอมของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส และที่ใช้ในอุตสาหกรรม โดยไอโซเทอมของการดูดซับเมื่อค่าความดันย่อยมีค่าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณการดูดซับจะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยเกิดการดูดซับนั้นจะเป็นแบบชั้นเดียวก่อน หลังจากนั้นจะเพิ่มขึ้นเป็นแบบหลายชั้น ปรากฏว่าถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมในรูปที่ 36G มีลักษณะเส้นกราฟไอโซเทอมเป็นแบบที่ 4 โดยจำแนกตามระบบ IUPAC เกิดลักษณะเด่นของ Hysteresis Loop ขึ้นมา คือ การที่มีวงรอบของการคายก๊าซเกิดขึ้น (Desorption) ซึ่งแสดงว่าถ่านกัมมันต์นั้นมีขนาดรูพรุนประมาณ 15 ถึง 2,000 Å และจัดอยู่ในรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) โดยส่วนใหญ่ แต่ถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสนั้นในรูปที่ 36A-36F มีลักษณะเส้นกราฟไอโซเทอมเป็นแบบที่ 1^[79] และแบบที่ 4^[80] โดยจำแนกตามระบบ IUPAC ซึ่งแสดงได้ว่าเป็นถ่านกัมมันต์ ที่ประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) และขนาดกลาง (Mesopore) โดยสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า^{[81],[82],[83]} โดยการใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในการกระตุ้นให้เกิดพื้นที่ผิวจำเพาะให้มีค่าสูงจำเป็นที่จะต้องใช้อุณหภูมิที่สูงเกิน 800 องศาเซลเซียสขึ้นไป แต่ในงานวิจัยไม่สามารถที่จะใช้อุณหภูมิสูงเกิน 700 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวแบคทีเรียเซลลูโลสมีลักษณะทางกายภาพที่เป็นเส้นใยขนาดนาโนเมตรทำให้ไม่สามารถที่จะทนอุณหภูมิที่สูงโดยเฉพาะในสภาวะที่มีออกซิเจน

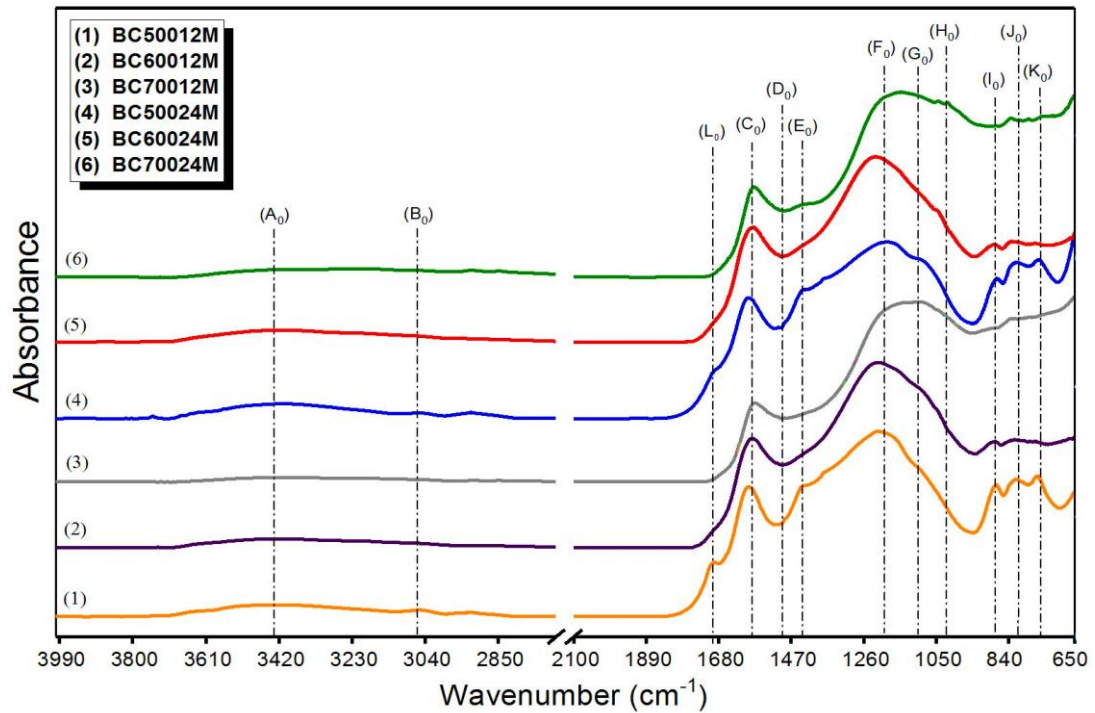
กราฟไอโซเทอมแสดงให้เห็นถึงการกระตุ้นโดยการดูดซับส่วนใหญ่เป็นการดูดซับเกิดขึ้นในรูพรุนขนาดเล็ก ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวภายนอก (External surface area) จะต่ำที่ความดันย่อยต่ำ ($<0.1P/P_0$) มีความสามารถดูดซับได้มาก การดูดซับเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันย่อยประมาณ $0.5 P/P_0$ โดยในตอนแรกพื้นที่ผิวของตัวดูดซับจะยังว่างอยู่ โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะถูกดูดซับได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ปริมาณสารที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเวลาผ่านไปพื้นที่ผิวของตัวดูดซับจะค่อยๆ ลดลง ทำให้อัตราการดูดซับลดลง การดูดซับจึงเกิดได้ช้า และในที่สุดเมื่อพื้นที่ผิวของตัวดูดซับเต็ม หรือเข้าสู่จุดสมดุล อัตราการดูดซับก็จะกลายเป็นศูนย์ ปริมาณที่ถูกดูดซับจึงเป็นค่าคงที่

การที่ไอโซเทอมของการดูดซับมีลักษณะเป็นแบบผสมกันระหว่างแบบที่ 1 และแบบที่ 4 ทำให้มีความจำเป็นที่จะต้องพิจารณาโครงสร้างทางรูพรุนที่เกิดขึ้นมานอกช่วงรูพรุนขนาดกลางที่เรียกว่า Mesopore ซึ่งได้อธิบายช่วงของการกระจายตัวไว้ใน BJH Pore Size Distribution แต่รูพรุนขนาดเล็กลงไปเรียกว่า Micropore ไม่สามารถที่จะอธิบายให้เห็นถึงช่วงของการกระจายตัวได้เนื่องจากไอโซเทอมที่ความดันย่อยประมาณ 0-0.05 P/P₀ ไม่แสดงค่าของไอโซเทอมที่เกิดขึ้นโดยการวิเคราะห์ด้วย BET โดยใช้เครื่องมือวัดที่ได้ระบุในงานวิจัยนี้

จากรูปที่ 36A, 36B และ 36C ไอโซเทอมไม่สามารถที่จะปิดรูปของการดูดซับได้ ทำให้การคิดคำนวณค่อนข้างยาก ซึ่งรูปแบบนี้ของ Isotherm เป็นรูปแบบที่มีปัญหาเกิดขึ้น สันนิษฐานได้ว่าตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์มีรูพรุนที่มีขนาดเล็กมากๆ ทำให้เกิดการคายซับ (Desorption) ได้ไม่ดี ส่งผลให้เกิดการดูดซับ (Adsorption) มากกว่าการคายซับ (Desorption)^[84] ในช่วงความดันที่ดำเนินการทดลอง

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยวิธี Surface area and porosity analyzer ค่าพื้นที่ผิวที่ได้นั้นใช้วิธีการวัดแบบ BET ซึ่งค่าพื้นที่ผิวที่วัดได้นั้นเป็นค่าพื้นที่ผิวโดยรวมของพื้นที่ผิวรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดกลางรวมกัน ทำให้ไม่สามารถที่จะชี้ให้แน่ชัดว่าพื้นที่ผิวโดยส่วนใหญ่จัดอยู่ในพื้นที่ผิวของรูพรุนชนิดใด การกระจายตัวของขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางบ่งชี้ว่ารูพรุนที่เกิดขึ้นนั้นอยู่ในช่วงรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) และผลของไอโซเทอมบ่งชี้ว่ามีรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) เกิดขึ้นมา

4.1.4 การตรวจสอบคุณลักษณะหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของถ่านกัมมันต์ ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) เพื่อตรวจชนิดของหมู่ฟังก์ชันด้วยรังสีอินฟราเรด ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 37 และพิกัดของถ่านกัมมันต์ประกอบด้วยมีหมู่ฟังก์ชันที่เหมือนกัน แสดงดังตารางที่ 8

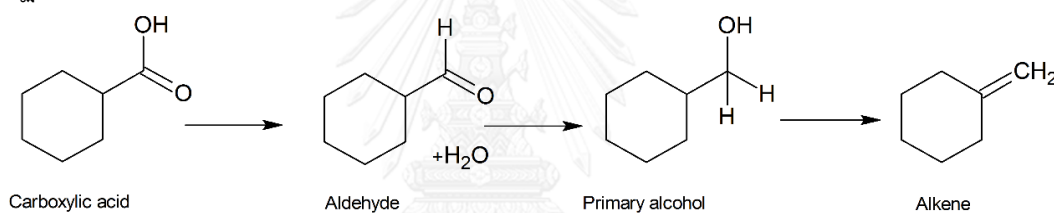


รูปที่ 37 สเปกตรัม FTIR ของถ่านกัมมันต์ ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส

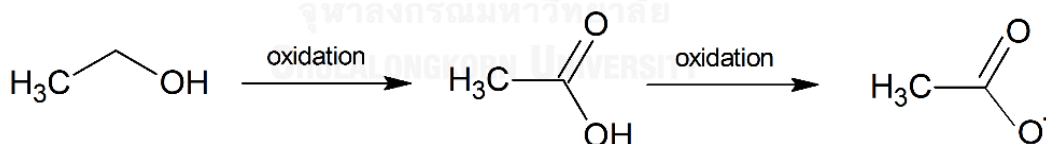
จากผลการวิเคราะห์ พบว่า สเปกตรัมของถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้ รูปที่ 37 ปรากฏพิกัดที่แสดงหมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบของถ่านกัมมันต์ ดังตารางที่ 8 โดยมีหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏของถ่านกัมมันต์ ดังนี้ พิกัดที่ตำแหน่ง K_0 , J_0 และ I_0 ในช่วงสเปกตรัม 600 ถึง 800 cm^{-1} แสดงการสั่น C-Cl stretching ของหมู่ Alkyl Halide เนื่องจากในขั้นตอนกระบวนการทำความสะอาดของถ่านกัมมันต์ หลังกระบวนการคาร์บอนซ์ ทำการกำจัดประจุไอออนของ Cl ได้ออกไม่หมดทำให้ตกค้างอยู่ในถ่านกัมมันต์ และแสดงการสั่น C-C หรือ C-H^[85] ตามลำดับ พิกัดที่ตำแหน่ง F_0 , G_0 และ H_0 ในช่วงสเปกตรัม $1,050$ ถึง $1,200\text{ cm}^{-1}$ แสดงการสั่นของพันธะ C-O stretching ของกลุ่ม Alcohol, phenol, ether หรือ ester^[86] พิกัดที่ตำแหน่ง L_0 ในช่วงสเปกตรัม $1,680\text{ cm}^{-1}$ แสดงการสั่นของพันธะ C=O stretching ของวงแหวนอะโรมาติก^[87] ซึ่งมาจากการรวมตัวกันของ C=C เมื่อทำการกระตุ้นที่อุณหภูมิสูง^[88] โดย C=C สามารถเปลี่ยนเป็น C=O เมื่อ Conjugated กับวงแหวนอะโรมาติกที่อยู่ข้างเคียง^[89] ซึ่งบ่งชี้ว่าเป็นการเกิดของกลุ่ม Carbonyl^[90] พิกัดที่ตำแหน่ง C_0 ในช่วงสเปกตรัม $1,620$ ถึง $1,820\text{ cm}^{-1}$ แสดงการสั่นของพันธะ C=O stretching ของหมู่คาบอนิล^[91] และพิกัดที่ตำแหน่ง A_0 , B_0 และ E_0 ในช่วงสเปกตรัม $3,650$ ถึง $3,300\text{ cm}^{-1}$ และ $1,450\text{ cm}^{-1}$ แสดงการสั่นของ

พันธะ O-H stretch stretching^[92] ในภาพรวมลักษณะของพีคที่พบนั้น มีลักษณะอยู่ในรูปแบบเดียวกัน แต่ความสูงของพีคไม่เท่ากัน เช่น พีคที่ตำแหน่ง D_0 ในช่วงสเปกตรัมที่ 1,500 แสดงการสั่นของพันธะ C=C stretching aromatic^[93] เกิดมาจากการเปลี่ยนแปลงพันธะ C-C เพื่อให้มีเสถียรภาพมากขึ้น เมื่อใช้ความเข้มข้นและอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน แสดงว่าผลของปัจจัยด้านความเข้มข้นและอุณหภูมิส่งผลต่อหมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์ นอกจากนี้เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นในขั้นตอนการคาร์บอนไซซ์ จะทำให้หมู่ฟังก์ชันต่างๆ ของถ่านกัมมันต์ลดลง เนื่องจากอุณหภูมิไปทำลายโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ทำให้หมู่ฟังก์ชันนั้นเปลี่ยนแปลงไป เช่น พีคในตำแหน่งที่ 3,400 แสดงการสั่นของพันธะ O-H เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพีคจะเปลี่ยนเป็นแถบกว้างขึ้นและยาวมากขึ้น เนื่องมาจากการกระตุ้นที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน^[94] โดยเกิดการลดลงของหมู่ฟังก์ชัน O-H โดยสังเกตได้จากตำแหน่งที่ A_0 และ B_0 มีค่าลดลงส่งผลให้ตำแหน่งที่ J_0 และ I_0 มีค่าเพิ่มขึ้นตามรูปที่ 38

ปฏิกิริยารีดักชัน



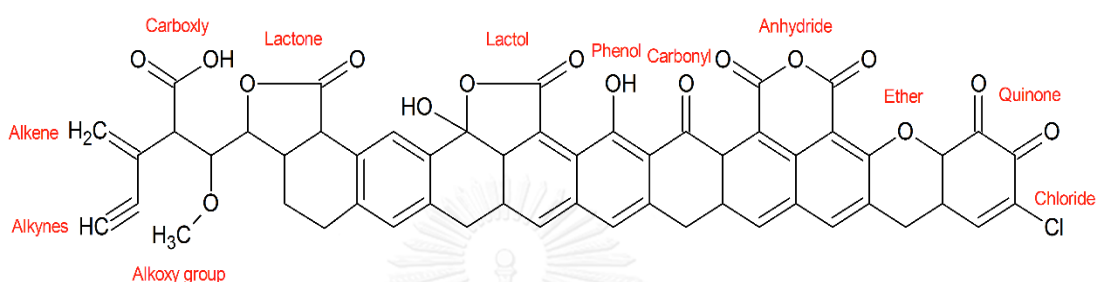
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



รูปที่ 38 ตัวอย่างปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน^[94]

ในตำแหน่งที่ L_0 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสแสดงหมู่ฟังก์ชัน C=O หรือ COO^- เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของหมู่ O-H ที่มีอยู่ในตำแหน่งต่างๆ จากกราฟเส้นที่ (1) และ (4) ปรากฏแถบสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าวอย่างชัดเจน เนื่องจากมีหมู่ C=O หรือ COO^- ซึ่งมีความเป็นลบที่สูงทำให้สามารถดึงดูดไอออนของโลหะที่มีสมบัติเป็นบวกได้ดีกว่า จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่วนที่อุณหภูมิที่ 600 และ 700 องศาเซลเซียส จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันแทนบ่งชี้ว่า BC500 มีความสามารถในการดูดซับสารที่ดีกว่า BC600 และ BC700 ตามลำดับ เนื่องจากมี หมู่ C=O หรือ COO^- ในตำแหน่งดังกล่าวที่มากกว่า

การที่จะจำแนกหมู่ฟังก์ชันใดๆ ให้จัดเป็นกลุ่มจำเป็นที่จะต้องใช้เทคนิคอื่นในการประกอบการพิจารณาด้วย เช่น NMR สเปกโตรมิเตอร์ จากรูปภาพที่ 39 แสดงความเป็นไปได้ของหมู่ฟังก์ชันที่มีโอกาสพบได้บนถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส โดยพิจารณาจากหมู่ฟังก์ชันที่พบใน FT-IR และจากงานวิจัย^[95] ได้แสดงในตารางที่ 9 เป็นการศึกษามูลึกหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนที่พบในถ่านกัมมันต์ จากข้อมูล FTIR ทั้งหมดสามารถสรุปหมู่ฟังก์ชันที่พบได้บนถ่านกัมมันต์มีดังต่อไปนี้ O-H, C=O, C-O, C-H และ H-Cl



รูปที่ 39 หมู่ฟังก์ชันที่มีโอกาสพบได้บนถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส^[95]

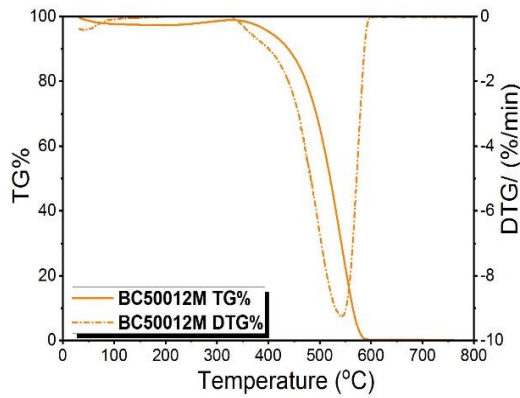
ตารางที่ 8 ตำแหน่งเลขคลื่นของอินฟราเรดสเปกตรัม และหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของถ่านกัมมันต์

| ตำแหน่ง | ตำแหน่งเลขคลื่น (cm ⁻¹) | หมู่ฟังก์ชันทางเคมี | อ้างอิง |
|----------------|-------------------------------------|--|---------|
| A ₀ | ~3,400 | Carboxylic acid O-H stretching Alcohol O-H stretching | [92] |
| B ₀ | ~3,100 | Carboxylic acid O-H stretching | [92] |
| C ₀ | ~1,620 | C=O stretching | [91] |
| D ₀ | ~1,500 | C=C stretching aromatic | [93] |
| E ₀ | ~1,450 | O-H stretching | [92] |
| F ₀ | ~1,200 | Acyl C-O, phenol C-O | [86] |
| G ₀ | ~1,100 | Alkoxy C-O | [86] |
| H ₀ | ~1,050 | Alkoxy C-O | [86] |
| I ₀ | ~900 | Alkene C-H, Aromatic C-H | [85] |
| J ₀ | ~800 | Alkynes C-H, Aromatic C-H | [85] |
| K ₀ | ~700 | C-Cl stretching | [85] |
| L ₀ | ~1,700 | C=O stretching | [87] |

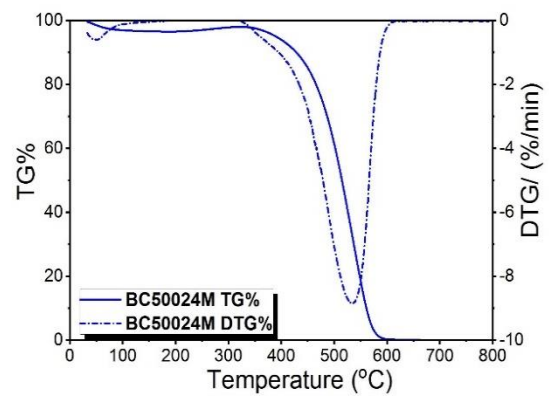
ตารางที่ 9 ตำแหน่งเลขคลื่นของอินฟราเรดสเปกตรัมซึ่งแสดงหมู่ฟังก์ชันออกซิเจน^[95]

| หมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ | บริเวณความยาวคลื่นที่ปรากฏ (cm ⁻¹) | | |
|---|--|-------------|-------------|
| | 1,000-1,500 | 1,500-2,950 | 2,950-3,700 |
| C-O stretch of ethers | 1,000-1,300 | | |
| Ether bridge between ring | 1,230-1,250 | | |
| Cyclic ethers containing cococ | 1,025-1,276 | | |
| Alcohols | 1,049-1,276 | | 3,200-3,600 |
| Phenolic group | | | |
| C-OH stretch | 1,000-1,220 | | |
| O-H bend/ stretch | 1,160-1,200 | | 2,500-3,620 |
| Carbonates: Carboxyl carbonates | 1,100-1,500 | 1,590-1,600 | |
| Aromatic C=C stretching | | 1,585-1,600 | |
| Quinones | | 1,550-1,680 | |
| Carboxylic acids (COOH) | 1,120-1,200 | 1,665-1,760 | 2,500-3,300 |
| Lactones | 1,160-1,370 | 1,675-1,790 | |
| Anhydrides | 980-1,300 | 1,740-1,880 | |
| Ketenes | | | 2,080-2,200 |
| C-H stretch | | | 2,600-3,000 |

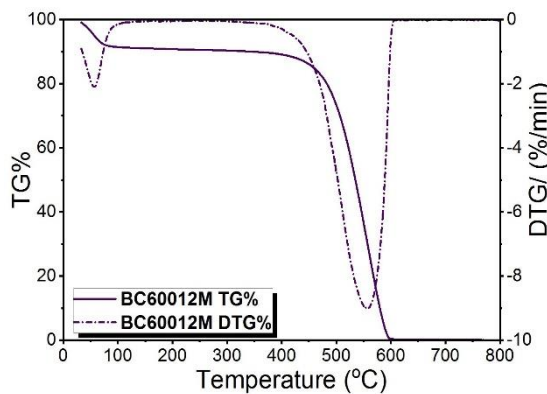
4.1.5 การตรวจสอบคุณลักษณะการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของถ่านกัมมันต์เมื่อได้รับความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 800 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาเสถียรภาพด้านความร้อน ดังแสดงในรูปที่ 40



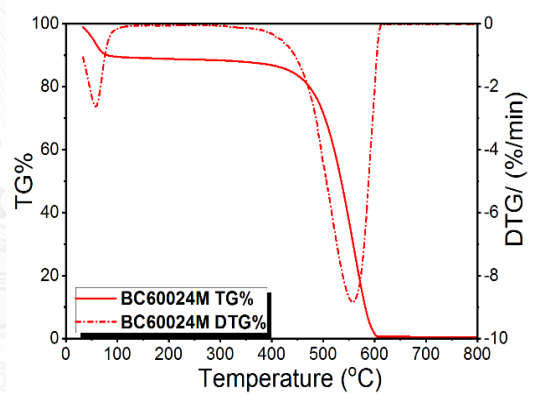
(40A) BC50012M



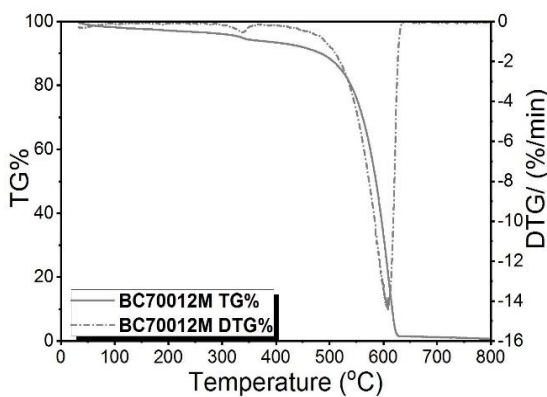
(40D) BC50024M



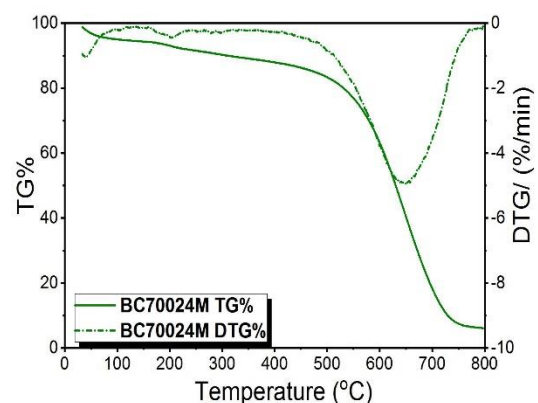
(40B) BC60012M



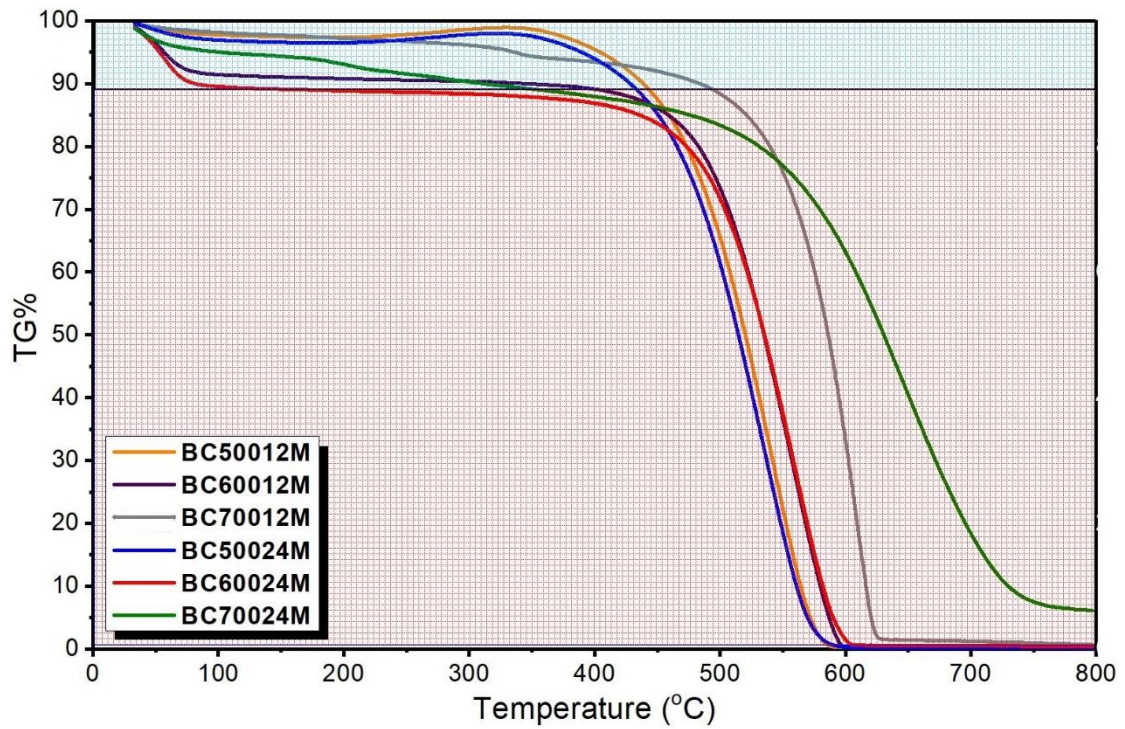
(40E) BC60024M



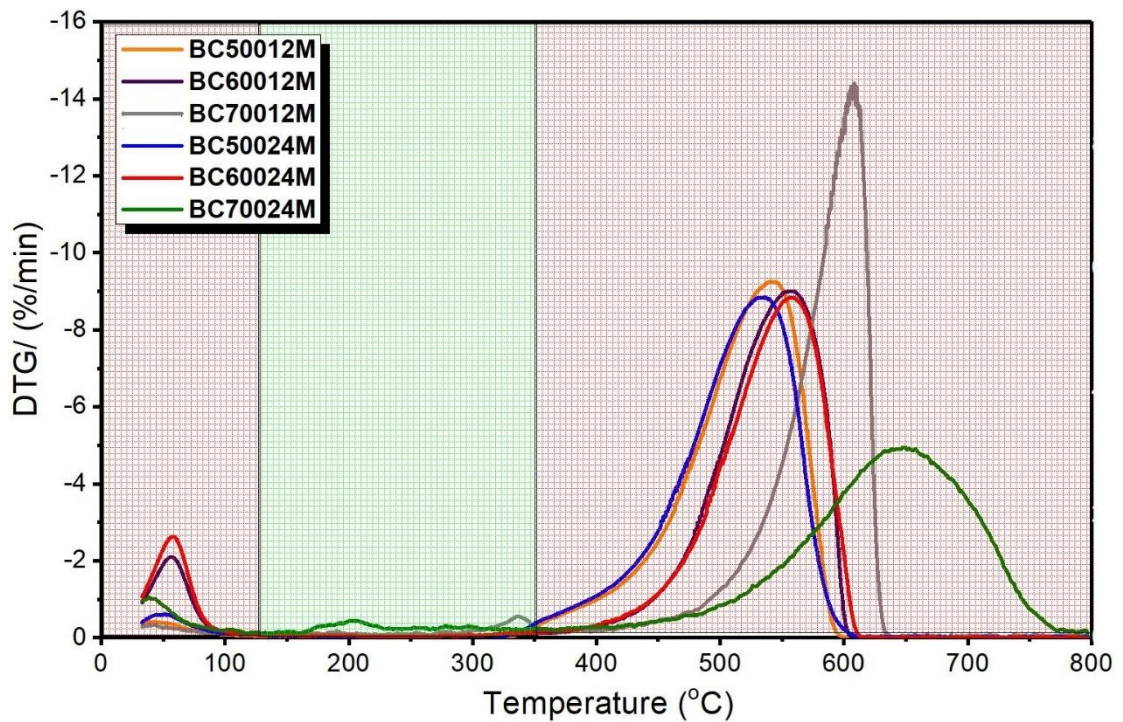
(40C) BC70012M



(40F) BC70024M



(40G) TGA ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส



(40H) DTG ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส

รูปที่ 40 TGA/DTG ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส

จากรูปที่ 40 แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของถ่านกัมมันต์เมื่อได้รับความร้อน เป็นการวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนโดยมีความสัมพันธ์กันระหว่างกราฟ TGA และ DTG ซึ่งพบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสสามารถแบ่งระยะการสลายตัวออกได้เป็น 2 ระยะด้วยกัน โดยประมาณ คือระยะในช่วงแรกเป็นช่วงสูญเสียความชื้น และระยะช่วงที่สองเป็นช่วงในการสลายตัวของถ่านกัมมันต์ โดยที่ความสัมพันธ์ระหว่างกราฟ TGA และ DTG ในภาพรวมสามารถกล่าวได้ว่า อุณหภูมิที่ทำให้เกิดการสลายตัวของถ่านกัมมันต์ เมื่อได้รับความร้อนมี 2 ช่วงด้วยกันคือที่ 30 ถึง 100 และ 400 ถึง 600 องศาเซลเซียสโดยประมาณ เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 40A ถึง 40C และ 40D ถึง 40E พบว่าช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการคาร์บอนซ์ ดังตารางที่ 10 แสดงอุณหภูมิส่งผลต่อมวลที่ลดลงของถ่านกัมมันต์ และเมื่อเปรียบเทียบในเชิงความเข้มข้นที่แตกต่างกันที่ 12 และ 24 โมลาร์ โดยให้อุณหภูมิในกระบวนการคาร์บอนซ์เท่ากัน ปรากฏว่ารูปแบบอัตราการสลายตัวเมื่อดูจากกราฟค่อนข้างคล้ายคลึงกัน แสดงว่าความเข้มข้นที่ใช้ไม่ส่งผลอย่างเด่นชัดต่ออัตราการสลายตัวของถ่านกัมมันต์ ที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 10 อุณหภูมิและร้อยละของมวลที่ลดลงของถ่านกัมมันต์

| ตัวอย่าง | น้ำหนัก (มิลลิกรัม) | ช่วงที่ 1 | | ช่วงที่ 2 | |
|----------|------------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|
| | | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | ร้อยละ ที่ลดลง | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | ร้อยละ ที่ลดลง |
| BC50012M | 7.0906 | 542.40 | 98.91 | - | - |
| BC60012M | 8.1071 | 56.60 | 9.02 | 555.70 | 90.48 |
| BC70012M | 8.2629 | 337.00 | 6.37 | 608.30 | 92.67 |
| BC50024M | 7.0633 | 535.90 | 98.11 | - | - |
| BC60024M | 7.0633 | 58.10 | 11.12 | 556.10 | 87.93 |
| BC70024M | 2.3426 | 203.70 | 5.83 | 649.60 | 83.21 |

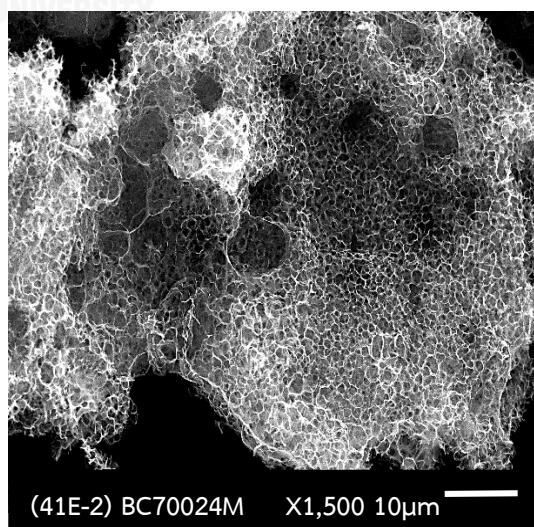
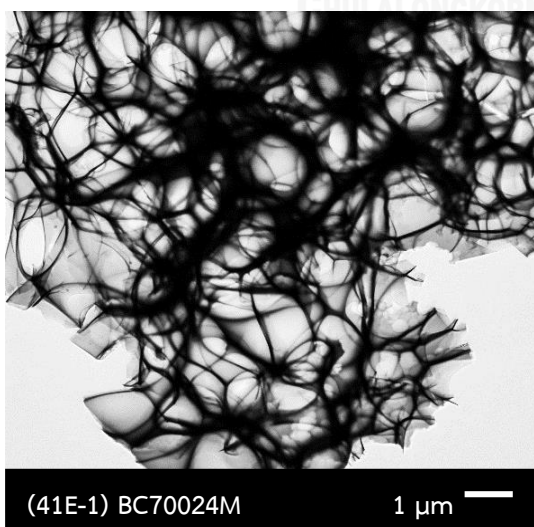
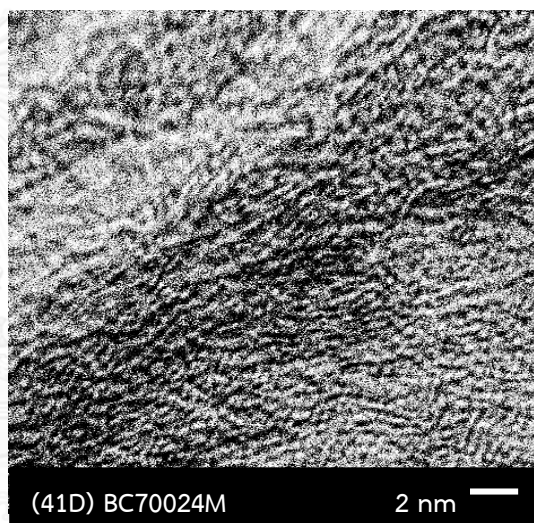
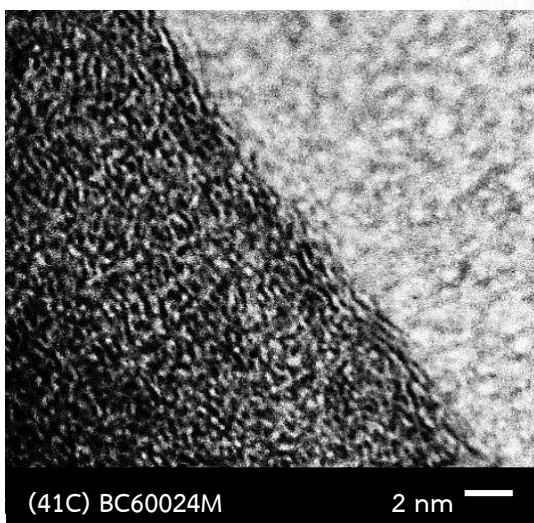
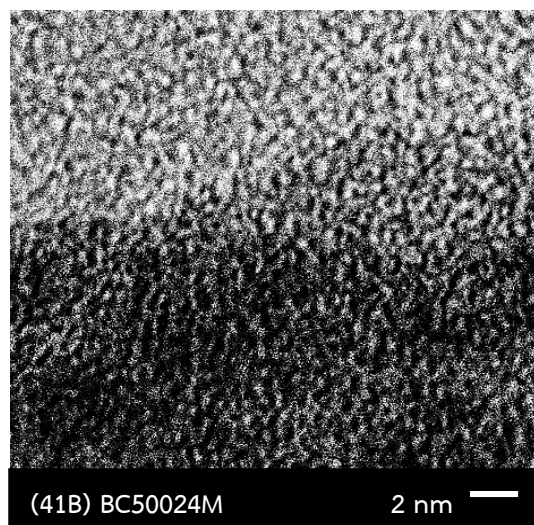
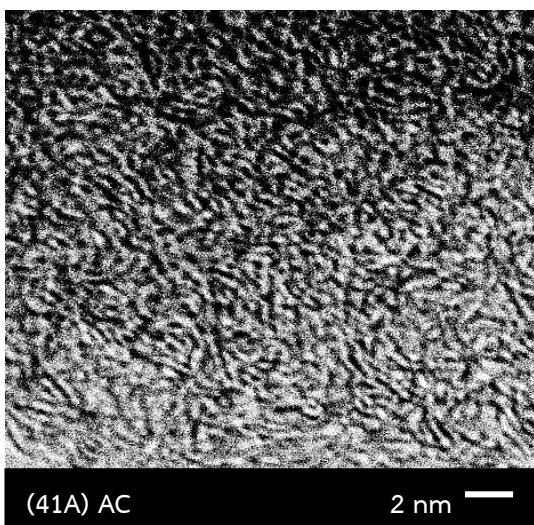
จากตารางที่ 10 แสดงค่าที่คำนวณได้จากเครื่อง Thermo-gravimetric analysis อย่างละเอียด พบว่าปัจจัยด้านความเข้มข้นที่ 12 และ 24 โมลาร์ ไม่ส่งผลต่ออัตราการสลายตัวเมื่อใช้อุณหภูมิในการการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ที่เท่ากัน ซึ่งบ่งชี้ว่าการทดสอบมีปัจจัยอุณหภูมิเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่ออัตราการสลายตัวของถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้ โดยอุณหภูมิในช่วงแรกนั้นเป็นการคายน้ำออกมาจากโครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์ซึ่งเป็นกระบวนการดูดความร้อน โดยพบว่า ที่ BC500 ใช้อุณหภูมิในการคายน้ำออกมามากจากรูพรุนมากที่สุด รองลงมาเป็น BC700 และ BC600 เนื่องจากพื้นที่ผิวที่มากกว่าทำให้อุณหภูมิในการคายน้ำออกมาต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า ยกเว้นที่ BC500 การคายน้ำออกมาจากโครงสร้างเท่ากับการทำให้โครงสร้างสลายตัวหมดไป และช่วงที่ 2

เป็นการคายน้ำออกมาจากพรุณที่ไม่สามารถคายน้ำออกมาได้ในช่วงแรกและการสลายตัวของโครงสร้างที่สลายตัวหมดซึ่งเป็นกระบวนการดูดความร้อนที่มีการสลายตัว 100 % ยกเว้นที่ BC70024M สันนิษฐานว่าน้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในวิเคราะห์น้อยกว่าน้ำหนักของตัวอย่างถ่านกัมมันต์ตัวอื่นๆ ซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการนำความร้อน (Thermal conductivity) ของตัวอย่างหรือความสามารถในการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างตัวอย่างกับสภาพแวดล้อม ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งและก๊าซ (Solid-gas reaction) ดังที่แสดงในตารางที่ 10 ส่งผลให้ใช้อุณหภูมิในการสลายตัวสูงกว่า BC70012M และการสลายตัวที่ไม่ถึง 100% ในภาพรวมสามารถอธิบายได้ว่าที่ BC700 ใช้อุณหภูมิในการสลายตัวมากที่สุด รองลงมาคือ BC600 และ BC500 ตามลำดับ ซึ่ง BC500 มีช่วงเดียวของการสลายตัว แสดงว่าถ่านกัมมันต์ที่ทำการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิที่สูงจะให้ความสามารถทางด้านเสถียรภาพความร้อนสูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่ทำการที่คาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากโครงสร้างของถ่านกัมมันต์มีลักษณะเป็นเส้นใยพันกันไปมาของ BC700 ทำให้พื้นที่ผิวที่ได้รับความร้อนโดยตรงน้อยกว่าโครงสร้างที่เป็นรูพรุนโดยตรงทำให้อุณหภูมิในการสลายตัวที่สูงกว่า จากข้อมูลซึ่งบ่งชี้ว่าการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ในอุณหภูมิที่ 700 องศาเซลเซียส ให้เสถียรภาพด้านความร้อนที่สูงที่สุด ซึ่งทนต่อการใช้งานในอุณหภูมิที่สูงกว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่ 600 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

4.2 การตรวจสอบคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

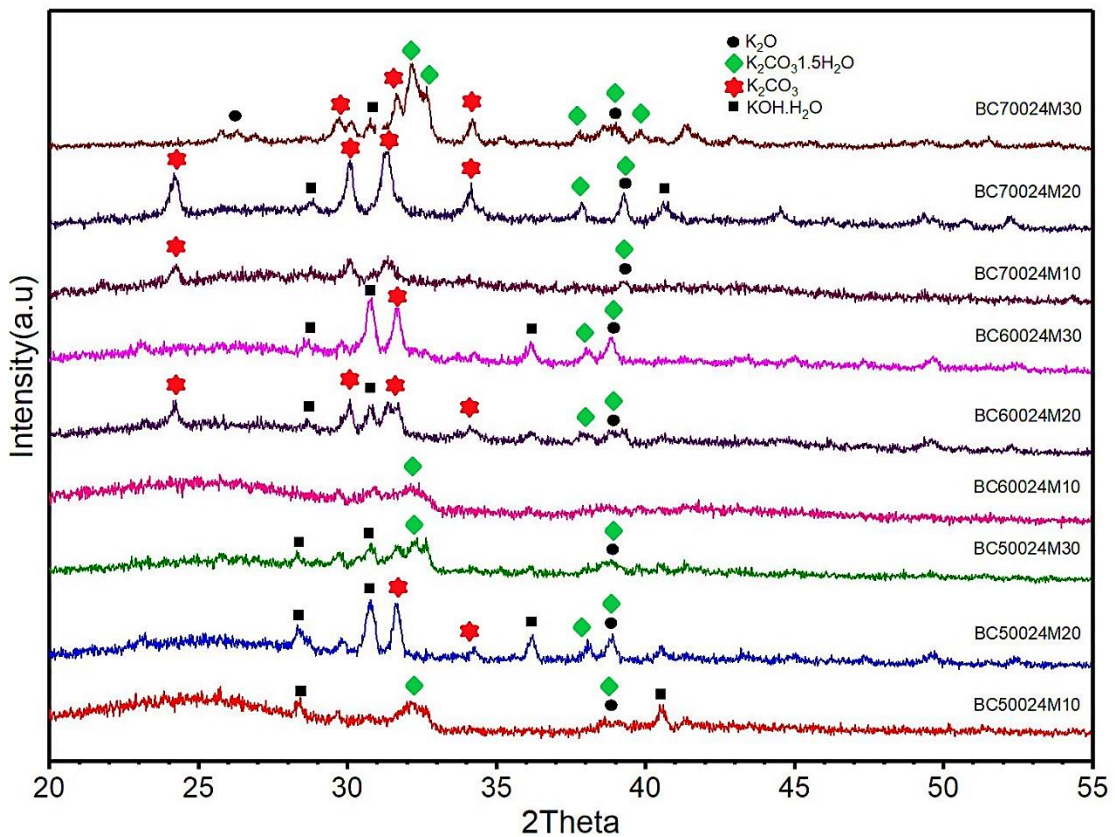
จากผลการทดลองในส่วนที่ 1 เป็นการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากแบคทีเรียเซลลูโลสด้วยการกระตุ้นทางเคมีโดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส โดยใช้ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกันที่ 12 และ 24 โมลาร์ ในกระบวนการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาจากผลการทดลองของ XRD, SEM, FT-IR และ TGA/DTG ปรากฏว่าความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดต่อการนำไปสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์เพื่อที่จะนำไปใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์คือความเข้มข้นที่ 24 โมลาร์ เนื่องจากที่ BC50024M ให้ค่าพื้นที่ผิวที่มากกว่าที่ BC50012M และผลจากภาพถ่าย SEM แสดงให้เห็นว่าถ่านกัมมันต์ที่เตรียมขึ้นมีโครงสร้างพื้นที่ผิวภายนอกที่เปิดโดยมีรูพรุนขนาดเฉลี่ย 1 μm กระจายตัวกันอย่างสม่ำเสมอ โดยการเมื่อเลือกใช้อุณหภูมิที่น้อยที่สุดเป็นอุณหภูมิในการอ้างอิงคือที่ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิการเตรียมที่ช่วยประหยัดพลังงานจากการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์มากที่สุด ประกอบกับผลของ FT-IR แสดงให้เห็นพีคของ COO^- ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ต้องการในการทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะที่มีค่าบวก และผลของ TGA/DTG บ่งชี้ว่าถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นสามารถนำไปใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอส-เทอร์ริฟิเคชันได้ ในขั้นต่อไปจะทำการศึกษาภาพถ่าย TEM ซึ่งสามารถบ่งบอกถึงลักษณะทางกายภาพของโครงสร้างที่ละเอียดกว่าภาพถ่าย SEM โดยจะแสดงโครงสร้างพื้นที่ผิวในระดับนาโนเมตรที่เกิดขึ้นจากรูปภาพที่ 41 แสดงภาพถ่าย TEM ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสเมื่อเปรียบเทียบกับภาพถ่ายของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสในรูป 41B – 41D กับถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมในรูป 41A พบว่าถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีผิวระดับนาโนเมตรที่มีผิวขรุขระกว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสอย่างเห็นได้ชัด

ในส่วนของภาพถ่าย 41E-1 ซึ่งเป็นภาพถ่าย BC70024M แสดงให้เห็นถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการคาร์บอนไนซ์ ที่สูงที่สุดในงานวิจัยนี้ทำให้เกิดโครงสร้างภายนอกที่มีลักษณะคล้ายเป็นแผ่นบางๆ ของแกรไฟต์ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่มีมาก่อนหน้านี้^{[96],[97]} ซึ่งบ่งชี้ว่าถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีสมบัติเป็นคาร์บอนอสัณฐานดังปรากฏในผลการวิเคราะห์ XRD ที่ (002) และผลของ TGA/DTG ที่ชี้ให้เห็นว่าที่ BC70024M มีประสิทธิภาพด้านความร้อนสูงสุด แต่โครงสร้างที่ได้นั้นมีลักษณะเป็นเส้นใยบางดังรูปที่ 41E-2 ทำให้ไม่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน



รูปที่ 41 TEM ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส

4.2.1 การตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray diffraction (XRD) หลังจากทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปบนถ่านกัมมันต์ เพื่อศึกษาลักษณะทางโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้น



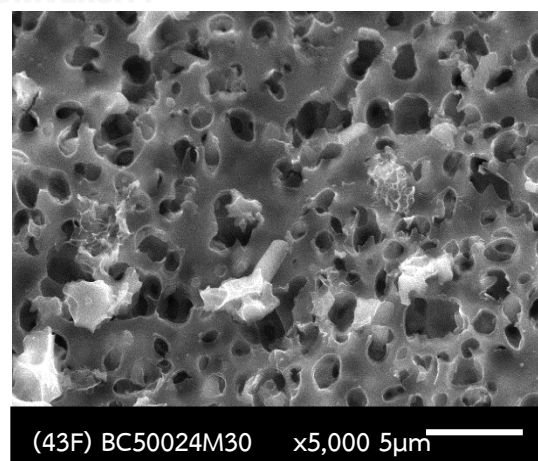
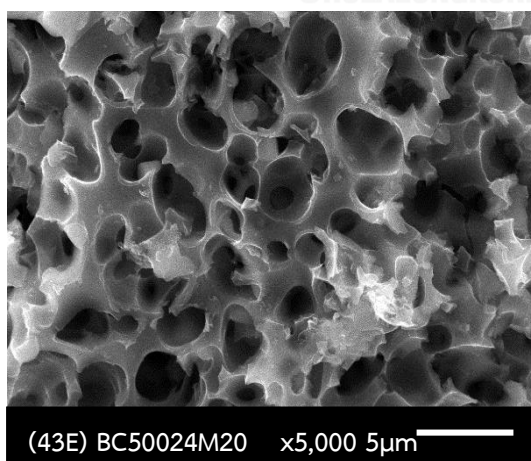
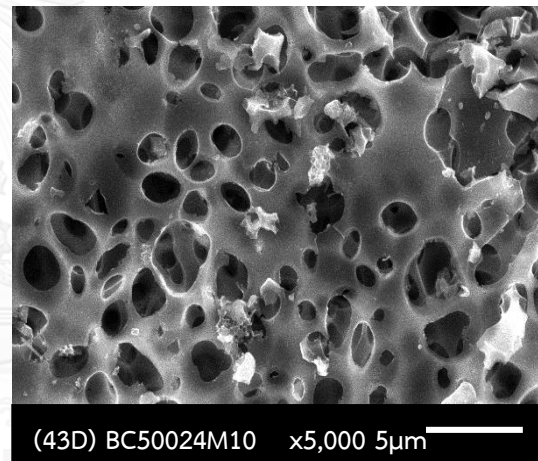
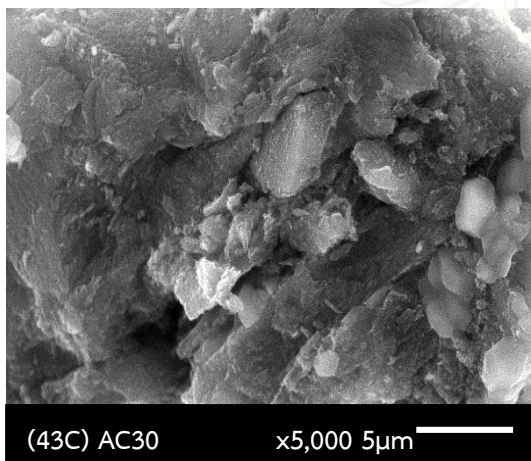
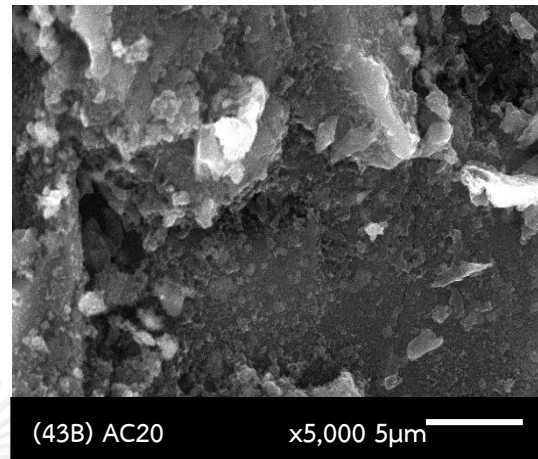
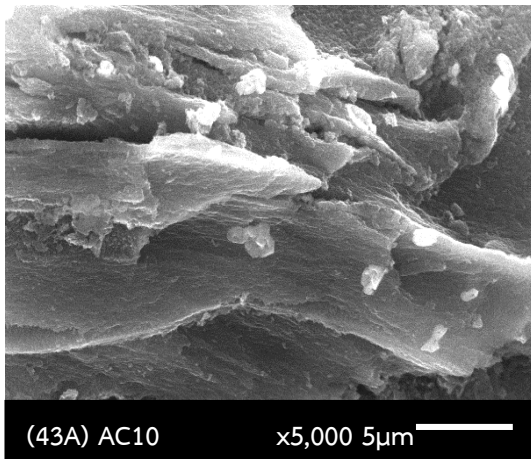
รูปที่ 42 XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์บนตัวรองรับที่เป็นถ่านกัมมันต์

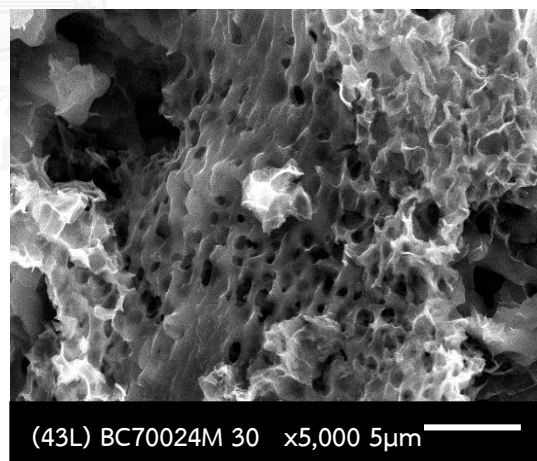
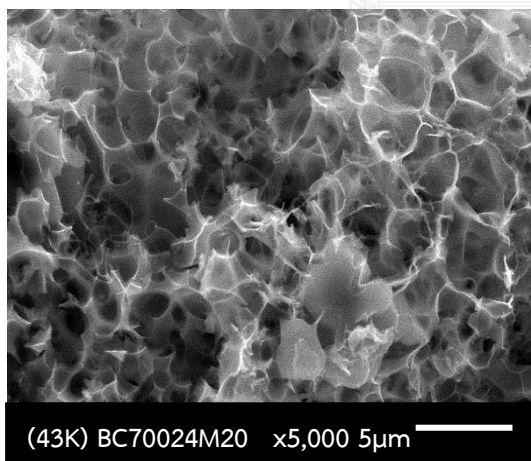
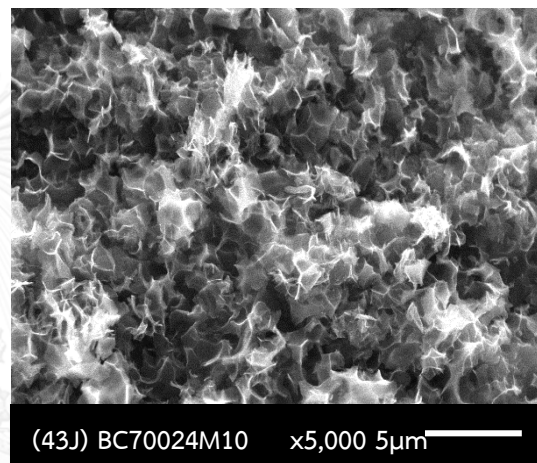
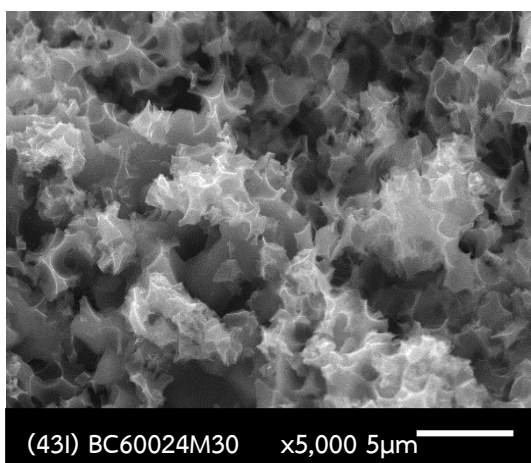
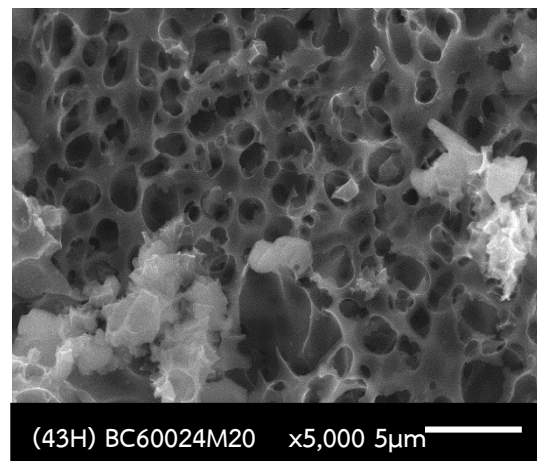
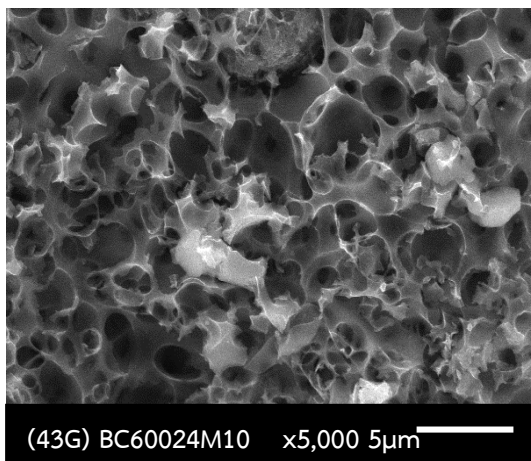
หลังจากทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้นั้น ขั้นตอนต่อไปคือการตรวจสอบคุณลักษณะต่างๆ โดยเริ่มจากกราฟรูปที่ 42 กราฟ XRD ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสโดยถูกใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยจะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่ามีความแตกต่างจากกราฟรูปที่ 25 เมื่อทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็นผลึกเกิดขึ้นมามากขึ้น โดยโครงสร้าง Amorphous ถูกแทรก ที่ด้วยโครงสร้าง Crystalline เมื่อเปรียบเทียบลักษณะพีคก่อนทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตำแหน่งที่ 2Theta ที่ 22.5° และ 45° ซึ่งแสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนอสัณฐาน หรือ Amorphous ไม่ปรากฏการเปลี่ยนแปลงพีค ซึ่งแสดงว่าโครงสร้างหลังทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยายังมีความเป็น Amorphous อยู่ โดยพีคทั้งหมดที่เกิดขึ้นหลังทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบมีดังต่อไปนี้ พีคของ K_2O , $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$, K_2CO_3 และ $KOH \cdot H_2O$ เกิดขึ้นมาในตำแหน่งต่างๆ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้นี้ที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์กับถ่านกัมมันต์โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เป็นปฏิกิริยาบนพื้นผิวของคาร์บอน^[98] มีสมการการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



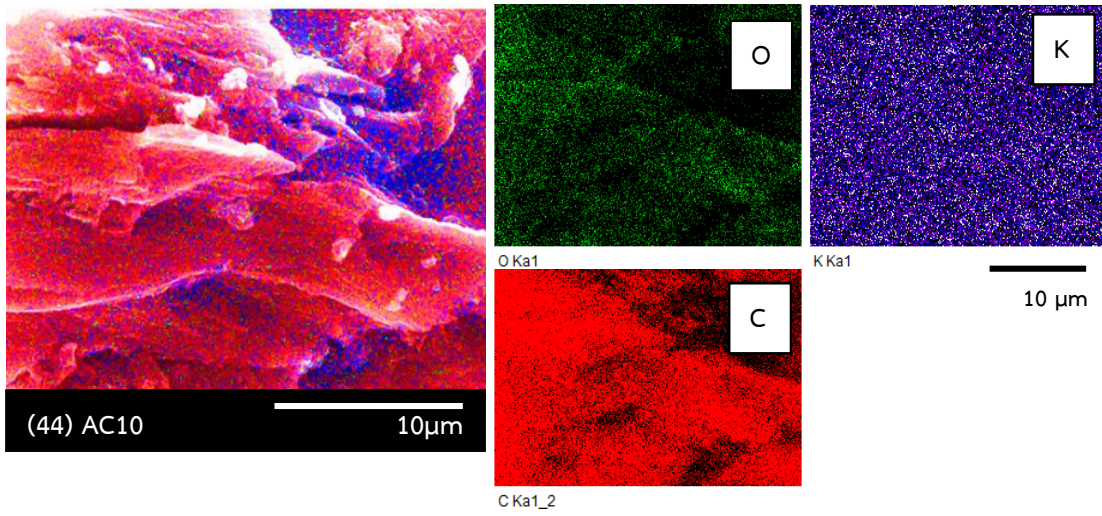
จากกราฟ XRD จะไม่พบโพแทสเซียมในรูปของธาตุอิสระ เนื่องจากการเคลือบฝังที่อุณหภูมิที่ต่ำมากส่งผลให้ไม่สามารถที่จะลดรูปของ K_2O และ K_2CO_3 ให้เหลือเพียงโพแทสเซียมเพียงอย่างเดียวได้ ซึ่งจะสามารถทำได้ที่อุณหภูมิเกินจุดเดือดของโพแทสเซียมที่ ~ 760 องศาเซลเซียสขึ้นไป ทำให้กราฟ XRD ที่ได้มานั้นมีความเป็น crystallinity ที่น้อยกว่างานวิจัยอื่นๆ ที่ทำการเผาในอุณหภูมิที่สูงในกระบวนการเคลือบฝัง ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวหลังทำการเคลือบฝังเกิดพีคในตำแหน่งที่ 23° , 27° และ 39.5° ซึ่งจะพบ K_2O ^[99] ตามปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบฝังลงไป โดยยังทำการเคลือบฝังในปริมาณที่มากก็จะสังเกตเห็นพีคชัดเจนมากขึ้นตามค่า intensity ที่เพิ่มสูงขึ้น พีคต่อมาเป็นของ $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^[100] ตำแหน่งที่ 28° และ 31° เป็นตัวตั้งต้นที่ทำให้เกิดสารประกอบ K ต่างๆ เช่น K_2O และ K_2CO_3 โดยจะพิจารณาค่าแนวโน้มของ intensity ที่เกิดขึ้นได้ดังนี้ เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเคลือบฝังลงไปเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่า intensity มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณที่ทำการเคลือบฝัง โดยเกิดพีคดังต่อไปนี้ พีคของ K_2CO_3 ^[99] ในตำแหน่งที่ 30.5 และ 31.5 และพีค $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ^[99] ในตำแหน่งที่ 38.5° , 32° , 33° , 39.5° และ 46.5° นอกจากนี้ยังสามารถเกิดพีคเล็กๆของ K_2CO_3 ^[99]แทรกเข้ามา จากกราฟ XRD สรุปได้ว่าค่า intensity ที่เพิ่มขึ้นนั้นแปรผันตรงตามปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการเคลือบฝัง ส่งผลต่อการลดลงของ intensity ในตำแหน่งพีคของ $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ เมื่อดูจากเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของพีคของ $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเคลือบฝัง ซึ่งบ่งชี้ว่าเป็นการเกิดปฏิกิริยา Dehydration ในการเปลี่ยนรูป KOH ให้เป็น K_2O แล้ว K_2O เปลี่ยนรูปเป็น K_2CO_3 ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของ K_2CO_3 จากการที่ intensity เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาจากพีคที่เกิดขึ้นนั้นสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าจะมีความเหมาะสมต่อการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้ น่าจะเป็นตัวที่ BC50024M หรือ BC60024M เนื่องจากมีความเหมาะสมในด้านของโครงสร้างมากกว่า BC70024M ถึงแม้ว่า BC70024M จะให้ค่า intensity และ crystallinity ที่มากกว่าทั้งคู่ก็ตาม เนื่องมาจากมีลักษณะทางโครงสร้างที่ไม่เหมาะสมคือเป็นแผ่นและโอบางซึ่งเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า แกร์ไฟต์ ในรูปที่ 41-E ส่งผลให้ไม่เหมาะต่อการนำไปใช้ทำปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเนื่องจากจะดูดซับน้ำมันไว้ภายในโครงสร้างของตัวเอง^[101]

4.2.2 การตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเครื่อง EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) เพื่อ
ดูการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณของธาตุโพแทสเซียมที่อยู่ในถ่านกัมมันต์

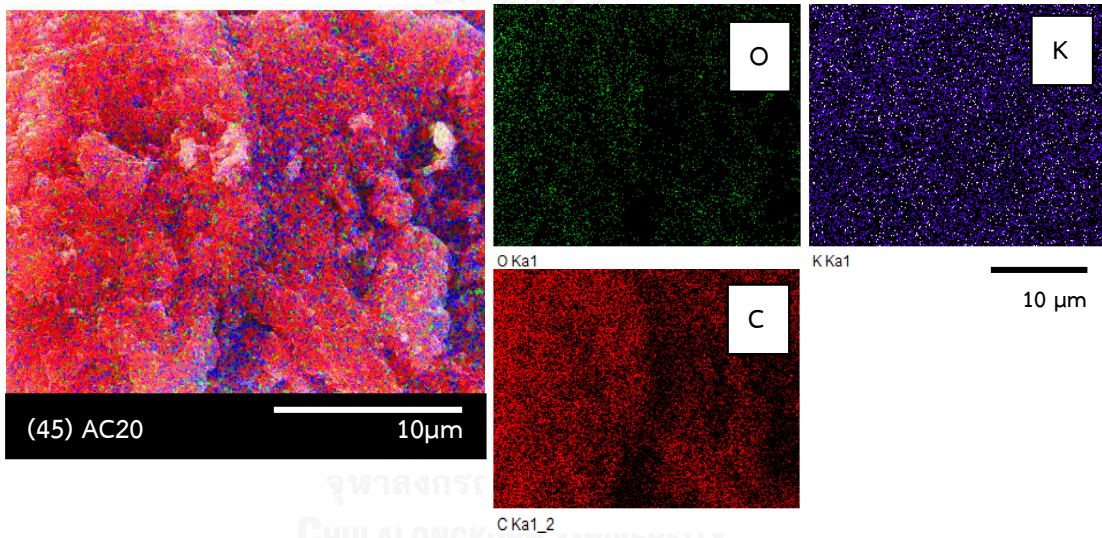




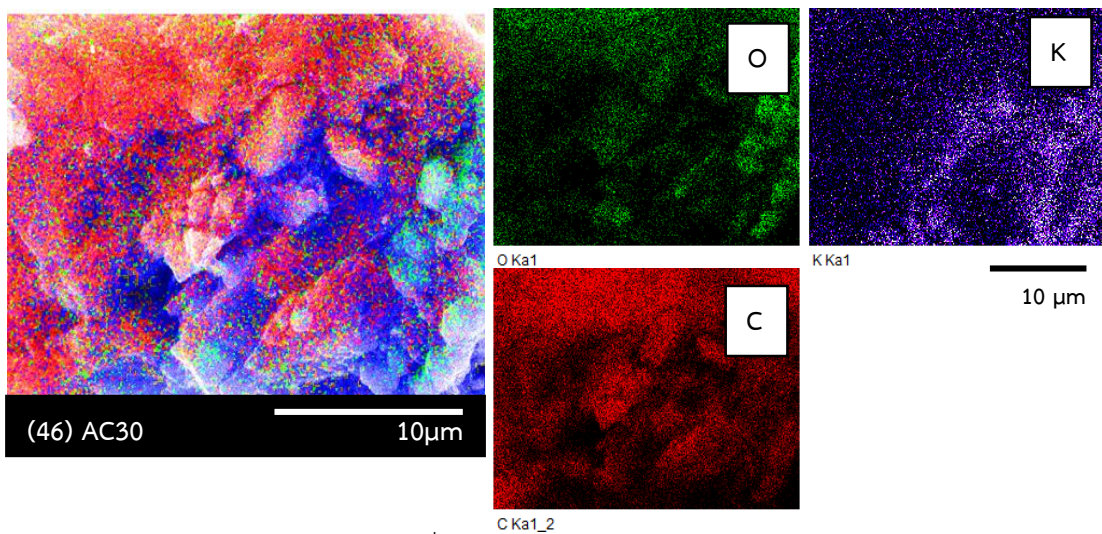
รูปที่ 43 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนตัวรองรับที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส



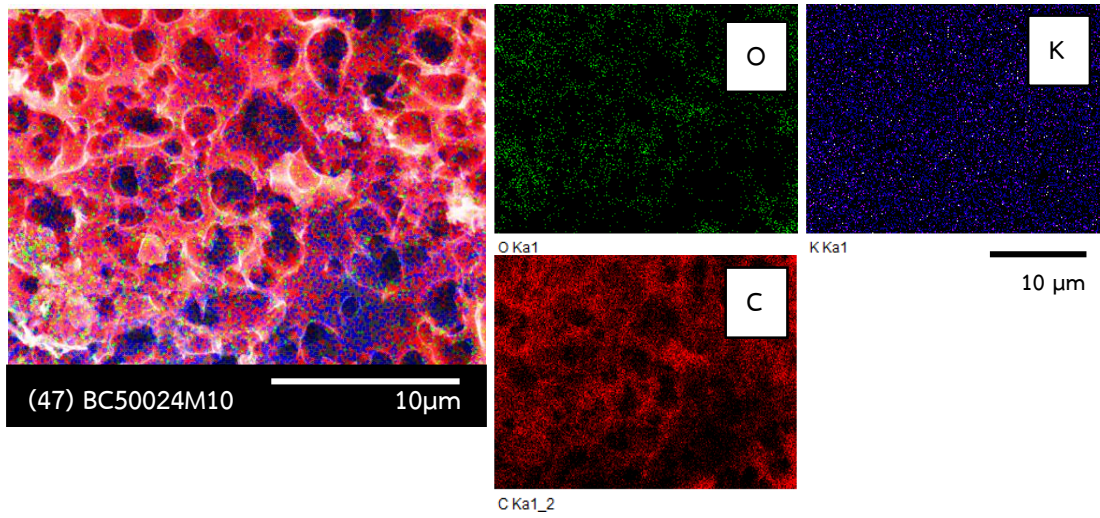
รูปที่ 44 EDX mapping AC10



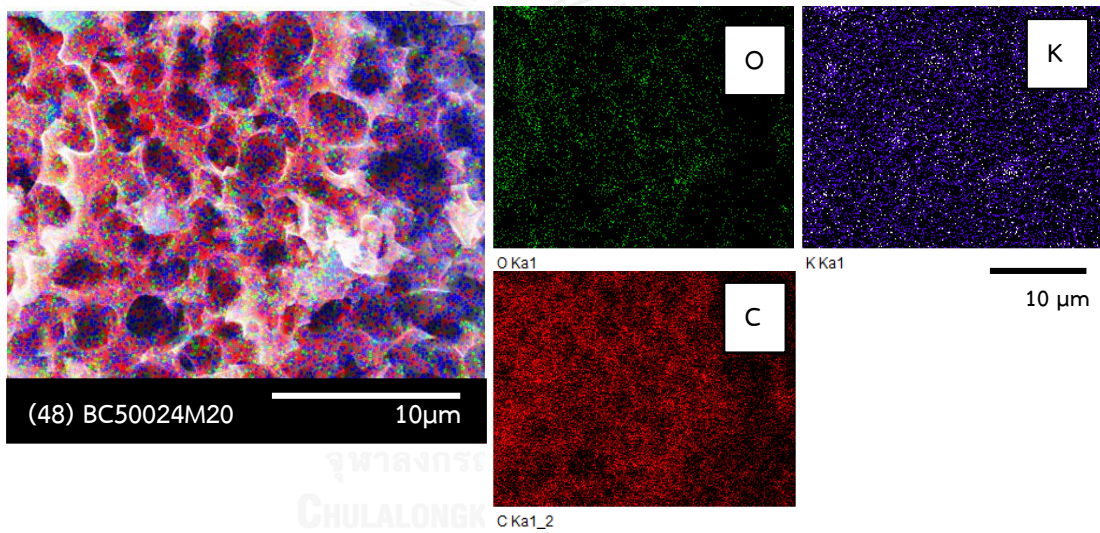
รูปที่ 45 EDX mapping AC20



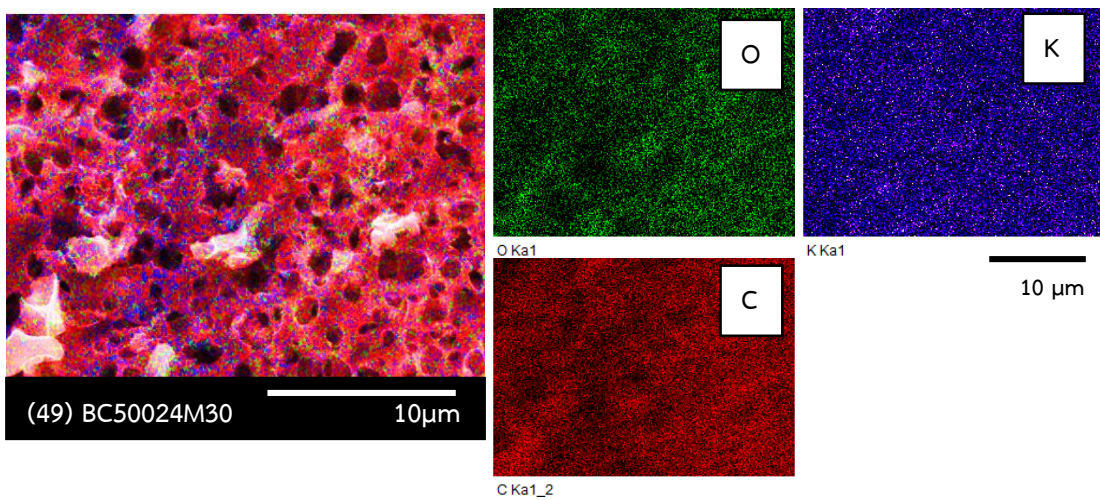
รูปที่ 46 EDX mapping AC30



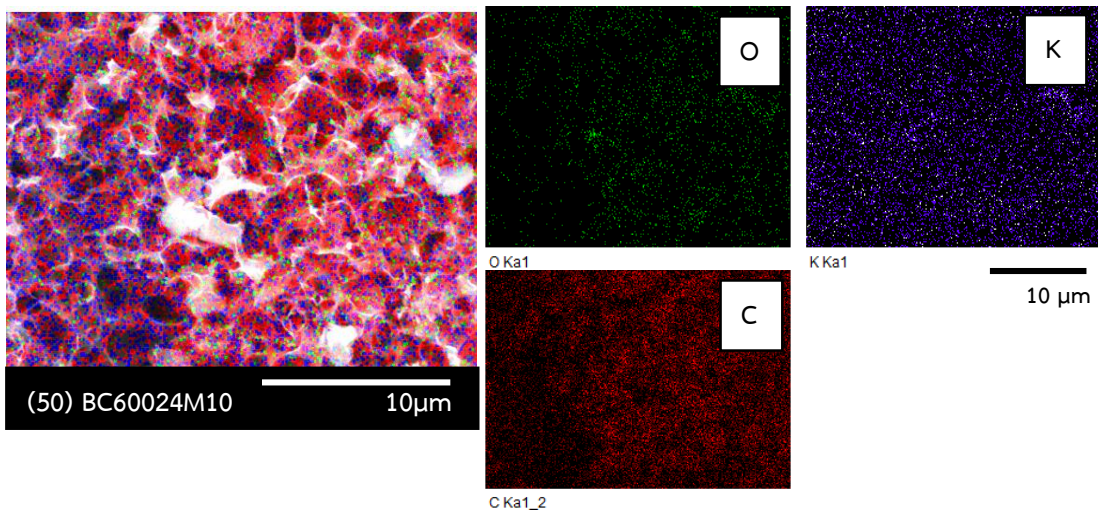
รูปที่ 47 EDX mapping BC50024M10



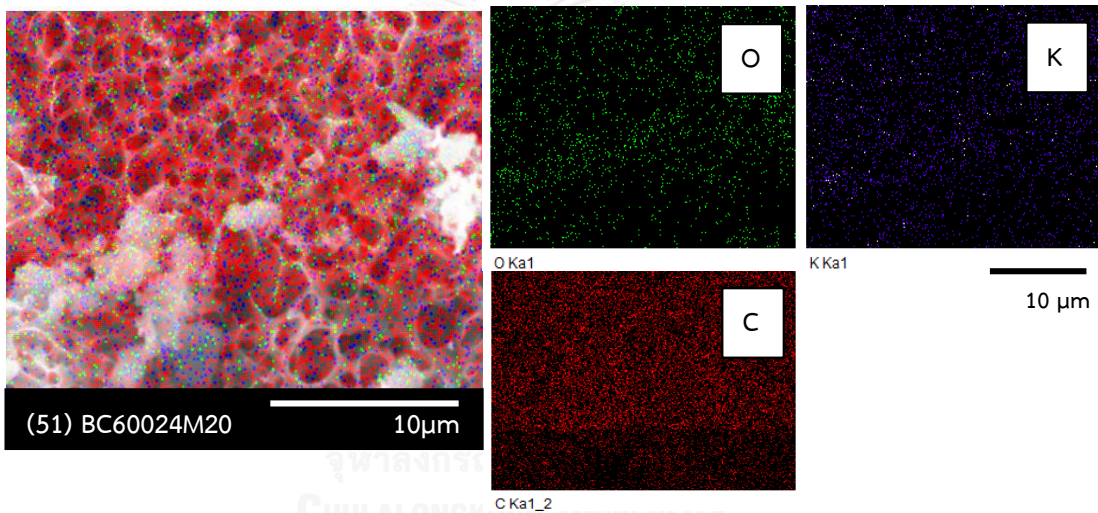
รูปที่ 48 EDX mapping BC50024M20



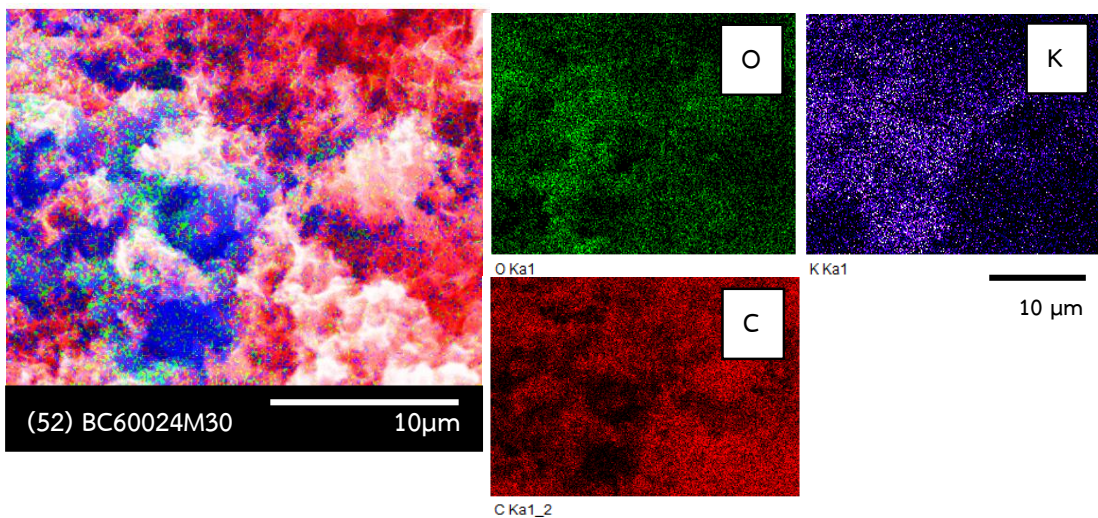
รูปที่ 49 EDX mapping BC50024M30



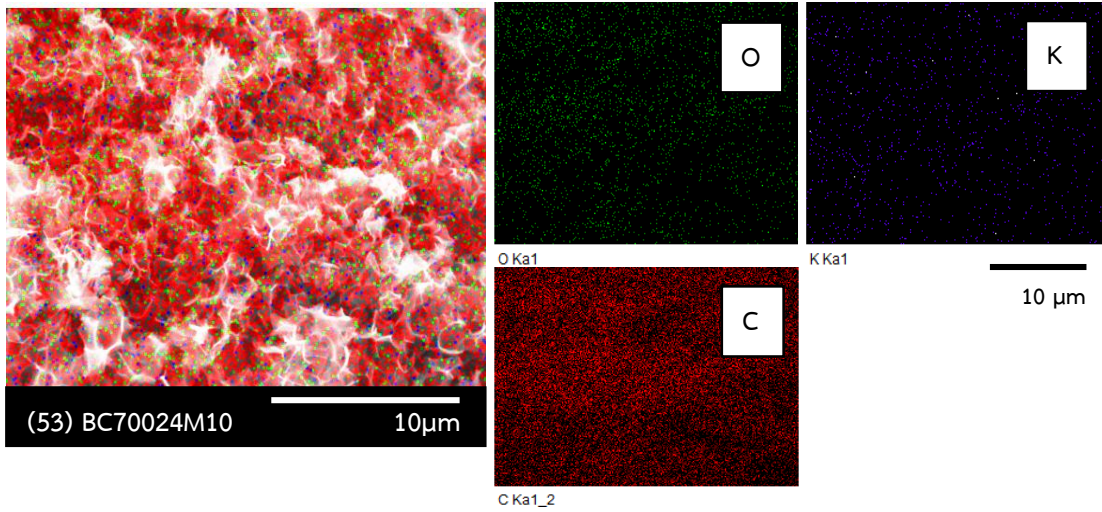
รูปที่ 50 EDX mapping BC60024M10



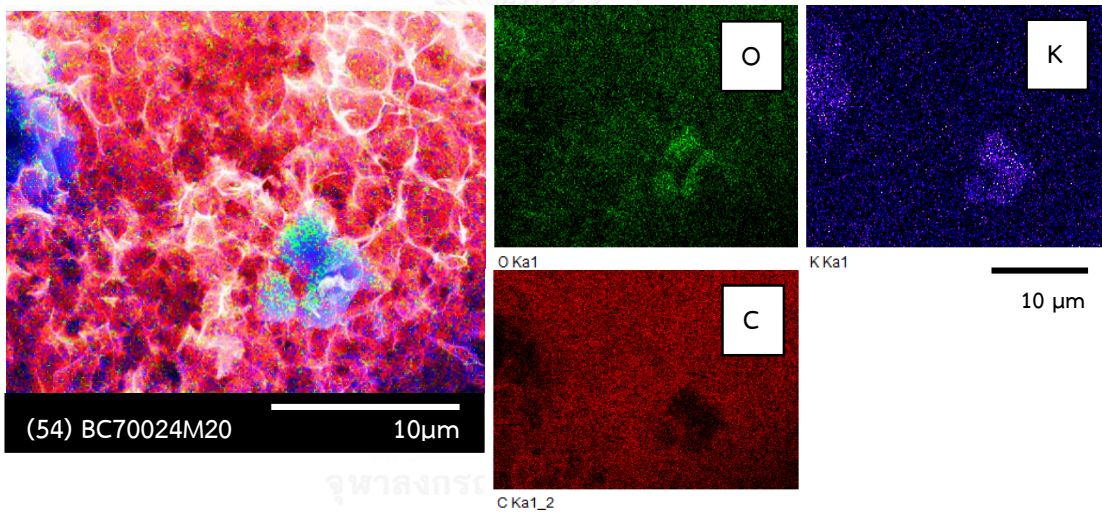
รูปที่ 51 EDX mapping BC60024M20



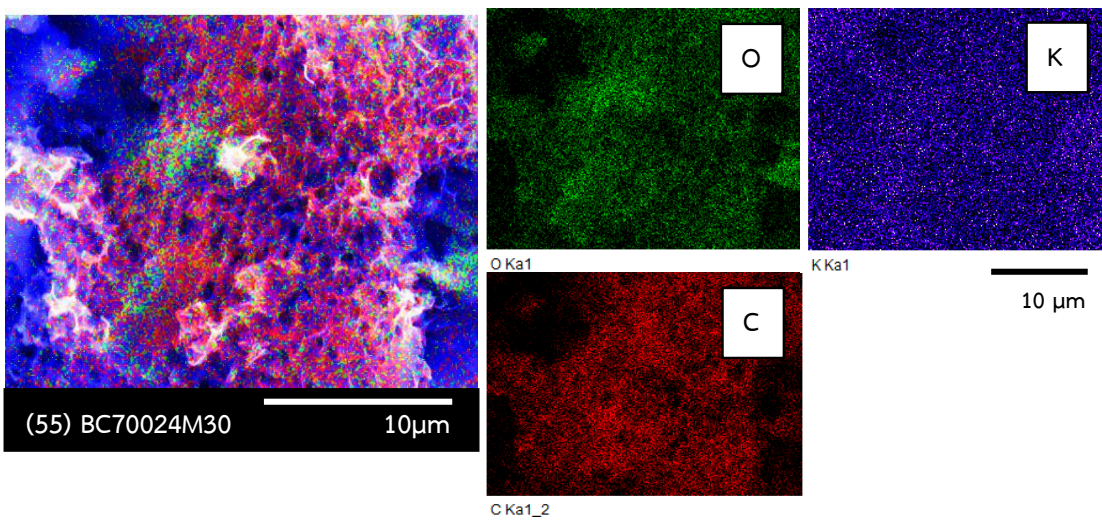
รูปที่ 52 EDX mapping BC60024M30



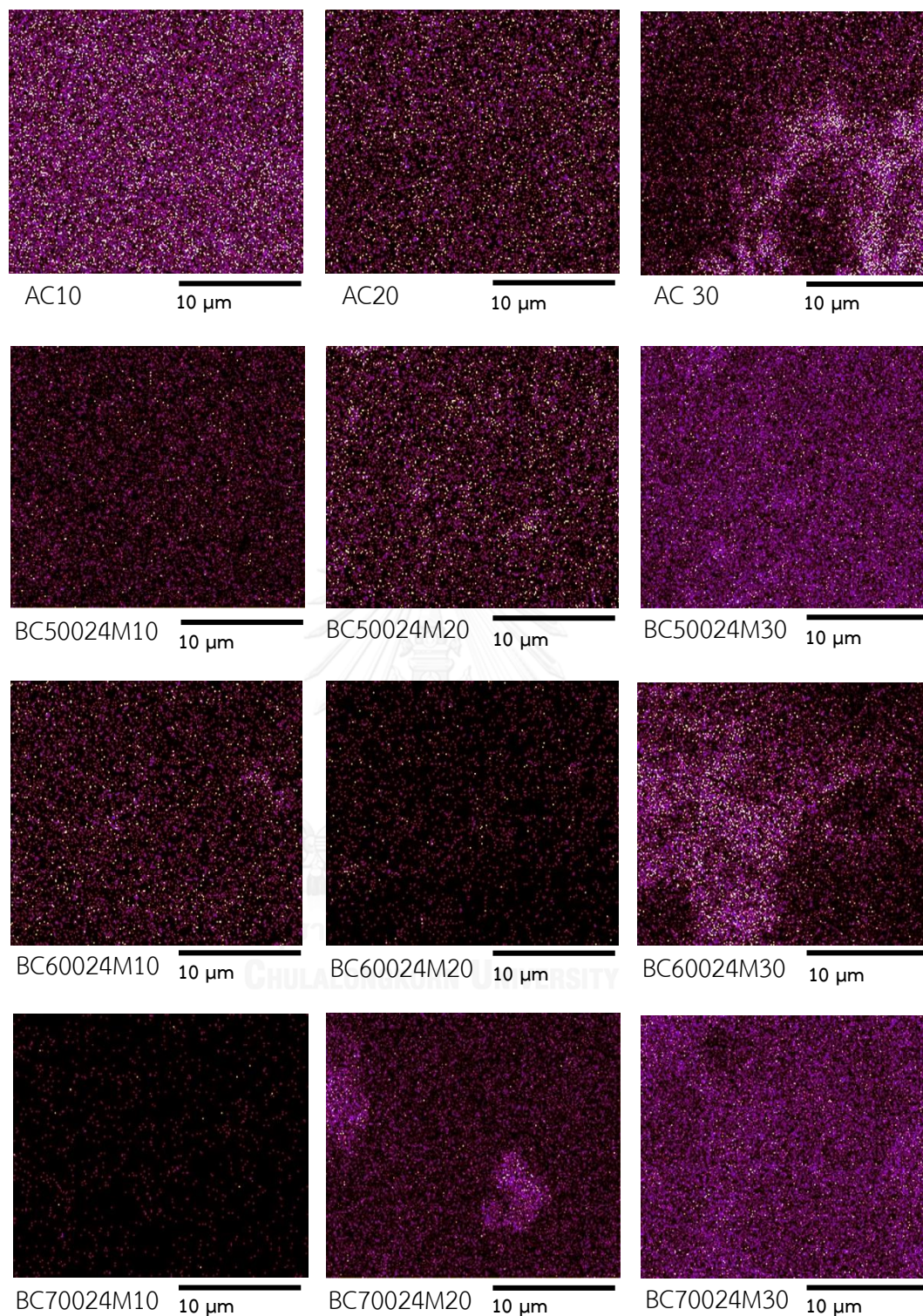
รูปที่ 53 EDX mapping BC70024M10



รูปที่ 54 EDX mapping BC70024M20



รูปที่ 55 EDX mapping BC70024M30



รูปที่ 56 EDX mapping ธาตุโพแทสเซียมที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านกัมมันต์

ตารางที่ 11 ร้อยละปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนตัวรองรับด้วยเทคนิค EDX

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ร้อยละของน้ำหนักร้อยละ | | | ร้อยละของอะตอม | | |
|------------------|------------------------|-------|-------|----------------|-------|------|
| | C | O | K | C | O | K |
| AC10 | 66.16 | 22.20 | 11.64 | 76.57 | 19.29 | 4.14 |
| AC20 | 66.31 | 17.82 | 15.86 | 78.41 | 15.82 | 5.76 |
| AC30 | 57.56 | 25.78 | 16.66 | 70.17 | 23.59 | 6.24 |
| BC50024M10 | 88.03 | 7.83 | 4.15 | 92.49 | 6.17 | 1.34 |
| BC50024M20 | 74.03 | 17.10 | 8.87 | 82.63 | 14.33 | 3.04 |
| BC50024M30 | 68.04 | 21.14 | 10.83 | 78.00 | 18.19 | 3.81 |
| BC60024M10 | 74.31 | 16.08 | 9.61 | 83.18 | 13.51 | 3.31 |
| BC60024M20 | 59.11 | 27.14 | 13.76 | 70.61 | 24.34 | 5.05 |
| BC60024M30 | 57.06 | 29.60 | 13.34 | 68.44 | 26.65 | 4.91 |
| BC70024M10 | 82.93 | 13.03 | 4.04 | 88.26 | 10.41 | 1.32 |
| BC70024M20 | 64.12 | 25.01 | 10.87 | 74.35 | 21.77 | 3.87 |
| BC70024M30 | 42.73 | 34.55 | 22.72 | 56.48 | 34.29 | 9.23 |

จากตารางที่ 11 แสดงค่าการวิเคราะห์เชิงปริมาณในการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของธาตุโพแทสเซียมว่ามีอยู่ร้อยละเท่าใด หลังทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมบนตัวรองรับที่เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณ โดยเรียงปริมาณธาตุโพแทสเซียมจากปริมาณสูงสุดไปน้อยสุดจะได้ผลดังนี้

AC30>AC20>AC10,

BC50024M30>BC50024M20>BC50024M10

BC60024M30>BC60024M20>BC60024M10

BC70024M30>BC70024M20>BC700M10

แสดงว่าปริมาณธาตุโพแทสเซียมหลังทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบฝัง ไม่ว่าจะพิจารณาในด้านร้อยละน้ำหนักร้อยละหรือร้อยละอะตอมก็จะได้ผลเช่นเดียวกัน และเมื่อพิจารณาถ่านกัมมันต์ที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในการเคลือบฝังที่เท่ากัน แต่ใช้อุณหภูมิในการคาร์บอนซ์ ต่างกันในกระบวนการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ โดยทำการเปรียบเทียบปริมาณโพแทสเซียมที่มีอยู่ในถ่านกัมมันต์ โดยเรียงปริมาณธาตุโพแทสเซียมจากปริมาณสูงสุดไปน้อยสุดจะได้ผลดังต่อไปนี้

BC60024M10>BC50024M10>BC70024M10

BC60024M20>BC70024M20>BC50024M20

BC70024M30>BC60024M30>BC50024M30

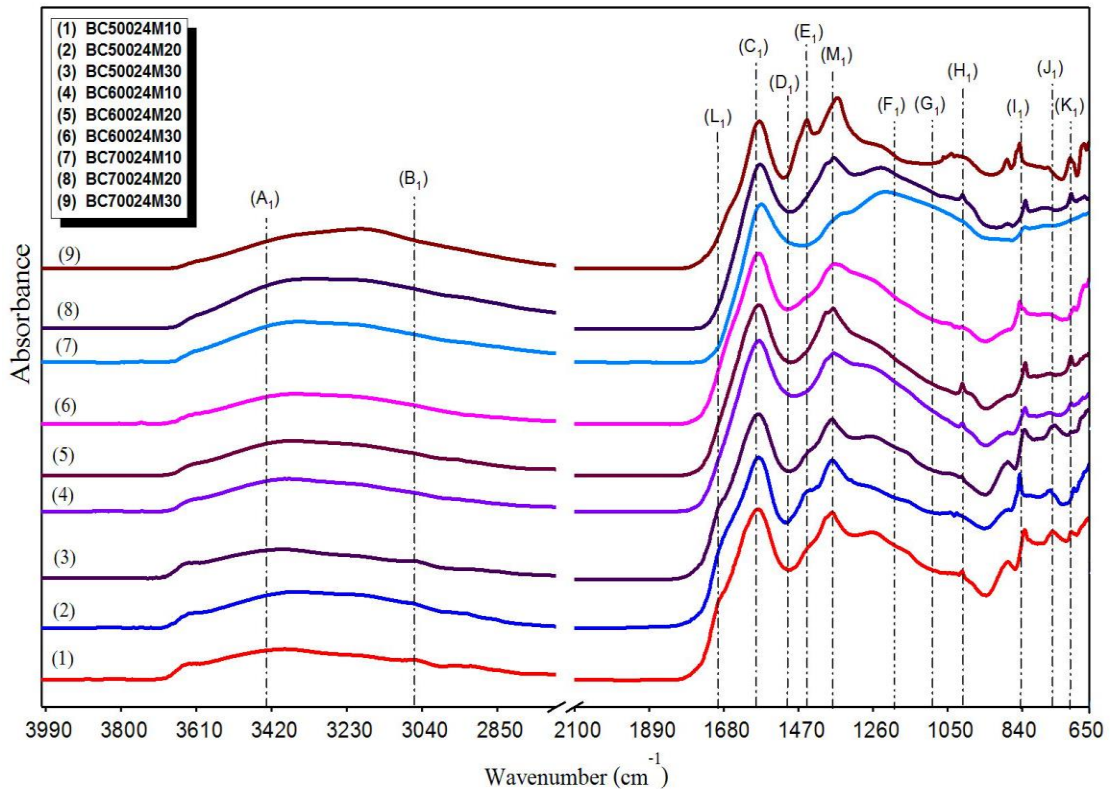
จากการเรียงลำดับปริมาณการพบธาตุโพแทสเซียมบ่งชี้ว่าธาตุโพแทสเซียมอยู่บนพื้นที่ผิวของ BC60024 มากกว่า BC50024 เนื่องจากที่ BC60024 มีค่าพื้นที่ผิวที่มากกว่าที่ BC50024 ดังตารางที่ 6 ซึ่งสอดคล้องกับผลของการเกิดผลึกของ K_2O และ K_2CO_3 ในกราฟ XRD รูปที่ 42 และเมื่อดูจากขนาดรูพรุนพบว่า BC60024 มีรูพรุนขนาดเล็กกว่าทำให้ธาตุโพแทสเซียมเกาะกันติดกันได้ง่ายและหลุดออกจากรูพรุนได้ยากกว่ารูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่า การพิจารณาโดยใช้เทคนิค EDX ยังไม่สามารถที่จะตอบได้ชัดเจนว่ามีปริมาณธาตุโพแทสเซียมที่อยู่บนพื้นที่ผิวนั้นเท่าไรจริงหรือไม่ เนื่องจากเป็นการสุ่มหาบริเวณบนภาพถ่ายของตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่ทำการเคลือบฝัง ตัวธาตุโพแทสเซียมอาจจะไปเกาะกลุ่มอยู่ที่บริเวณใดบริเวณหนึ่ง จำเป็นที่จะต้องใช้เทคนิคอื่นประกอบรวมด้วย เพื่อความแน่ชัดและถูกต้องยิ่งขึ้นไป

จากรูปที่ 43 แสดงภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนตัวรองรับที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 29 ภาพถ่าย SEM ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส พบว่ามีความแตกต่างกัน จากลักษณะของภาพถ่ายก่อนและหลังการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมแสดงให้เห็นถึงโครงสร้างที่มีการเปลี่ยนแปลงไป เมื่อดูจากภาพหลังทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบว่ามีโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกมากขึ้น จะสังเกตเห็นได้จากมีลักษณะก้อนเล็กๆ หรือจับตัวกันเป็นก้อนมากขึ้น บ่งชี้ว่าการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาลงในถ่านกัมมันต์ส่งผลให้ไปบดบังโครงสร้าง Amorphous ซึ่งภาพถ่าย SEM แสดงผลสอดคล้องกับ XRD ในรูปที่ 42 ก่อนหน้านี้

จากรูปที่ 44-55 แสดงภาพถ่าย EDX mapping ของธาตุโพแทสเซียม ออกซิเจน และคาร์บอนซึ่งจะบ่งบอกถึงการกระจายตัวของธาตุนั้นๆ ว่าที่มีลักษณะการกระจายตัวอย่างไร โดยจุดสีม่วงนั้นคือธาตุโพแทสเซียม จุดสีเขียวคือธาตุออกซิเจน จุดสีแดงคือธาตุคาร์บอน จากภาพบ่งชี้ว่าพื้นที่ผิวส่วนใหญ่ของตัวเร่งปฏิกิริยามีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบสูงสุด รองลงมาเป็นออกซิเจน และเมื่อพิจารณาเฉพาะธาตุโพแทสเซียมซึ่งเป็นธาตุที่ช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

จากรูปที่ 56 EDX mapping ของธาตุโพแทสเซียมซึ่งมีลักษณะเป็นจุดสีม่วง ธาตุโพแทสเซียมที่อยู่บนถ่านกัมมันต์จะมีลักษณะของการกระจายตัวทั่วบริเวณพื้นที่ผิว ความเข้มของแถบสีม่วงและจำนวนจุดยังแสดงให้เห็นถึงปริมาณของธาตุโพแทสเซียม ยิ่งแถบสีม่วงมีความเข้มมากเท่าใด ปริมาณของธาตุโพแทสเซียมก็มากเท่านั้น จากภาพบ่งชี้ว่าการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการเคลือบฝังสูงขึ้น การกระจายตัวก็จะสูงขึ้นโดยมีความหนาแน่นของโพแทสเซียมที่สูงขึ้นตาม สังเกตได้จากผลการกระจายตัวของจุดสีม่วงบนภาพ ซึ่งจะอธิบายค่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ใช้ในขั้นตอนของการเคลือบฝังตามตารางที่ 11

4.2.3 การตรวจสอบคุณลักษณะหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของถ่านกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ตรวจวัดด้วยเครื่อง Fourier Transform infrared Spectroscopy (FT-IR) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 57 และพีคของถ่านกัมมันต์ประกอบด้วยมีหมู่ฟังก์ชันที่เหมือนกัน แสดงดังตารางที่ 12



รูปที่ 57 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นถ่านกัมมันต์

จากผลการวิเคราะห์ พบว่าสเปกตรัมของถ่านกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปที่ 57 ปรากฏพีคที่แสดงหมู่ฟังก์ชันคล้ายคลึงกันกับสเปกตรัมของถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้ในรูปที่ 37 ดังตารางที่ 12 โดยหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏของถ่านกัมมันต์ทั้งก่อนและหลังการทำเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงพีคของสเปกตรัมที่เหมือนกันดังนี้ พีคที่ตำแหน่ง K_1 , J_1 และ I_1 ในช่วงสเปกตรัม 600 ถึง 800 cm^{-1} แสดงการสั่น C-Cl stretching ของหมู่ Alkyl Halide เนื่องจากในขั้นตอนกระบวนการทำความสะอาดของถ่านกัมมันต์ หลังกระบวนการคาร์บอน ทำการกำจัดประจุไอออนของ Cl ได้ออกไม่หมดทำให้ตกค้างอยู่ในถ่านกัมมันต์ และแสดงการสั่น C-C หรือ C-H ตามลำดับ พีคที่ตำแหน่ง F_1 , G_1 และ H_1 ในช่วงสเปกตรัม 1,050 ถึง 1,200 cm^{-1} แสดงการสั่นของพันธะ C-O stretching ของกลุ่ม Alcohol, phenol, ether หรือ ester ซึ่งสามารถประกอบกันเป็นหมู่ carboxylic และเกิดกลุ่มของ $-\text{CO}_3$ ขึ้นมาซึ่งจะแสดงการมีอยู่ของ K_2O และ K_2CO_3 ^[102] ดังรูปที่ 58 ผลที่ได้สอดคล้องกับผลการทดลองของ XRD ที่แสดงการเกิดพีคของ K_2CO_3 พีคที่ตำแหน่ง L_1 ในช่วงสเปกตรัม 1,680 cm^{-1} แสดงการสั่นของพันธะ C=O stretching ของวงแหวนอะโรมาติกซึ่งมาจากการรวมตัวกันของ C=C

เมื่อทำการกระตุ้นที่อุณหภูมิต่ำโดย $C=C$ สามารถเปลี่ยนเป็น $C=O$ เมื่อ Conjugated กับวงแหวนอะโรมาติก ซึ่งบ่งชี้ว่าเป็นการเกิดของกลุ่ม Carbonyl พีคที่ตำแหน่ง C_1 ในช่วงสเปกตรัม $1,620$ ถึง $1,820\text{ cm}^{-1}$ แสดงการสั่นของพันธะ $C=O$ stretching ของหมู่คาบอนิล และพีคที่ตำแหน่ง A_1, B_1 และ E_1 ในช่วงสเปกตรัม $3,650$ ถึง $3,300\text{ cm}^{-1}$ และ $1,450\text{ cm}^{-1}$ แสดงการสั่นของพันธะ $O-H$ stretch stretching และพีคของสเปกตรัมที่แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดคือ ที่ตำแหน่ง M_1 ในช่วงสเปกตรัม $1,350\text{ cm}^{-1}$ แสดงการสั่นของพันธะ $C-H$ stretch stretching^[103] ซึ่งในถ่านกัมมันต์ไม่ปรากฏพีคนี้เนื่องจากได้ทำการล้างทำความสะอาดถ่านกัมมันต์ก่อนทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยา ในภาพรวมลักษณะของพีคที่พบนั้นมีลักษณะอยู่ในรูปแบบเดียวกัน แต่ความสูงของพีคไม่เท่ากันเนื่องมาจากปริมาณของตัวเร่งที่ใช้ในการเคลือบฝังที่ไม่เท่ากัน เช่น พีคที่ตำแหน่ง D_1 ในช่วงสเปกตรัมที่ $1,500$ เป็นโครงสร้างของกลุ่ม Carboxyl-carbonate เกิดขึ้นเมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งที่ใช้ในการเคลือบฝังที่แตกต่างกัน แสดงว่าปริมาณของตัวเร่งที่ใช้ในการเคลือบฝังส่งผลต่อหมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์ และพีคที่ตำแหน่ง A_1, B_1 และ E_1 ในช่วงสเปกตรัม $3,650$ ถึง $3,300\text{ cm}^{-1}$ และ $1,450\text{ cm}^{-1}$ แสดงการสั่นของพันธะ $O-H$ stretch stretching ซึ่งแตกต่างจากพีคที่ตำแหน่ง A_0, B_0 และ E_0 จากรูปกราฟที่ 37 อย่างเห็นได้ชัดเจน เนื่องมาจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการเคลือบฝังมีหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ทำให้การเคลือบฝังเป็นเพิ่มปริมาณของพันธะ $O-H$ ลงไปส่งผลให้หมู่ $O-H$ มีมากขึ้น โดยภาพรวมทุกหมู่ฟังก์ชันจะมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เหมือนกันทั้งคู่ในส่วนของการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์และการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

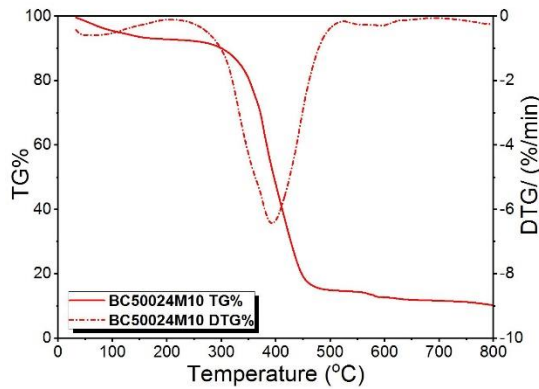


รูปที่ 58 การเกิด K_2CO_3 และ K_2O บริเวณพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์^[103]

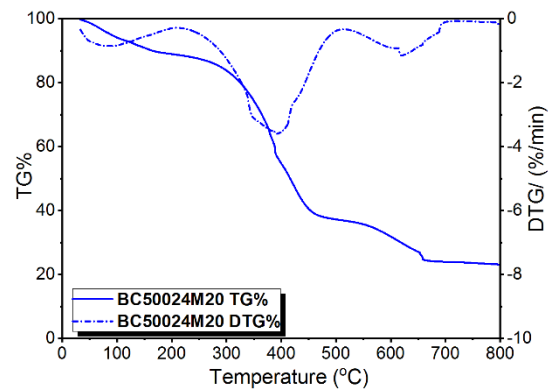
ตารางที่ 12 ตำแหน่งเลขคลื่นของอินฟราเรดสเปกตรัมและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

| ตำแหน่ง | ตำแหน่งเลขคลื่น (cm ⁻¹) | หมู่ฟังก์ชันทางเคมี | อ้างอิง |
|----------------|-------------------------------------|--|---------|
| A ₁ | ~3,400 | Carboxylic acid O-H stretching Alcohol O-H stretching | [92] |
| B ₁ | ~3,100 | Carboxylic acid O-H stretching | [92] |
| C ₁ | ~1,620 | C=O stretching | [91] |
| D ₁ | ~1,500 | C=C stretching aromatic | [93] |
| E ₁ | ~1,450 | O-H stretching | [92] |
| F ₁ | ~1,200 | Acyl C-O, phenol C-O | [86] |
| G ₁ | ~1,100 | Alkoxy C-O | [86] |
| H ₁ | ~1,050 | Alkoxy C-O | [86] |
| I ₁ | ~900 | Alkene C-H, Aromatic C-H | [85] |
| J ₁ | ~800 | Alkynes C-H, Aromatic C-H | [85] |
| K ₁ | ~700 | C-Cl stretching | [85] |
| L ₁ | ~1,700 | C=O stretching | [87] |
| M ₁ | ~1,350 | Alkane C-H stretch stretching | [103] |

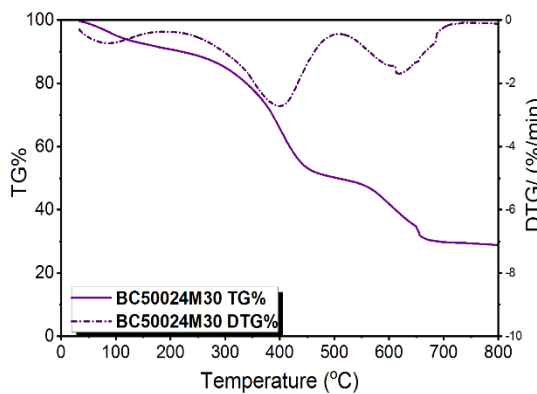
4.2.4 การตรวจสอบคุณลักษณะการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อได้รับความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 800 องศาเซลเซียส เพื่อหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำการเคลือบฝัง ดังรูปที่ 59 และ ตารางที่ 13 และ 14 ตามลำดับ



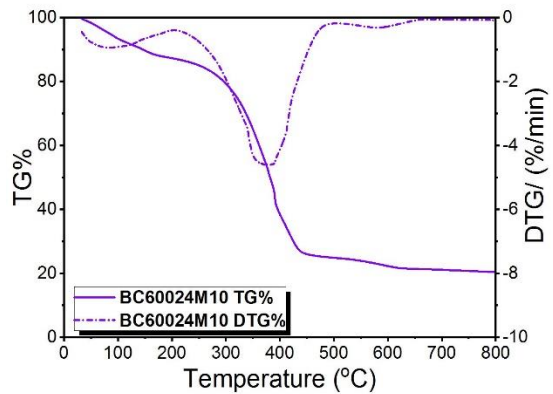
(59A) BC50024M10



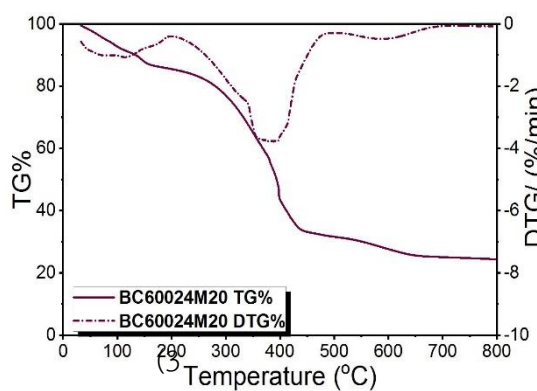
(59B) BC50024M20



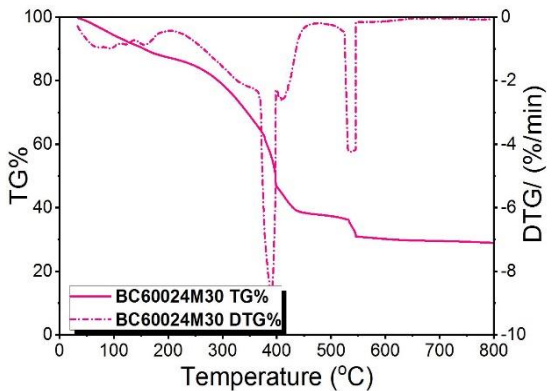
(59C) BC50024M30



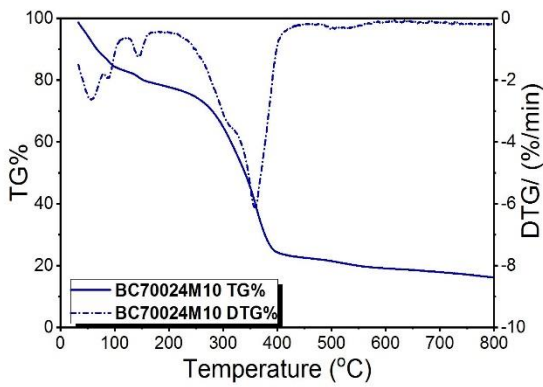
(59D) BC60024M10



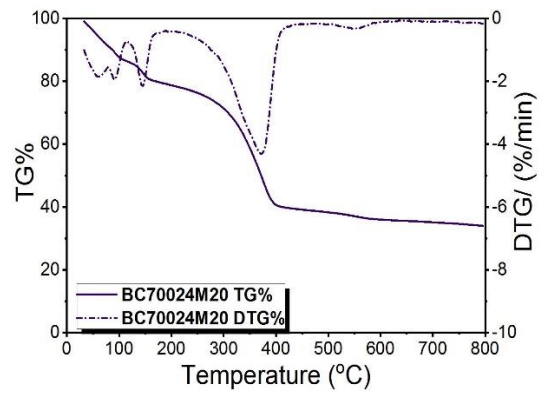
(59E) BC60024M20



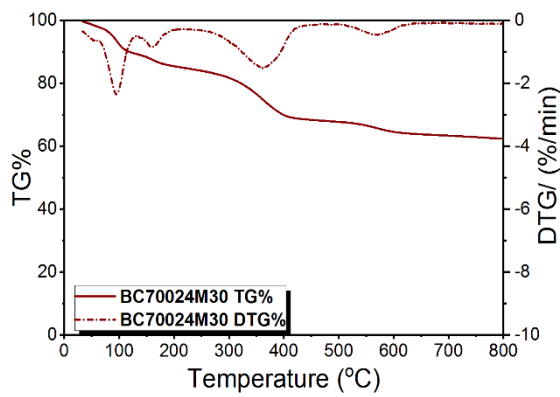
(59F) BC60024M30



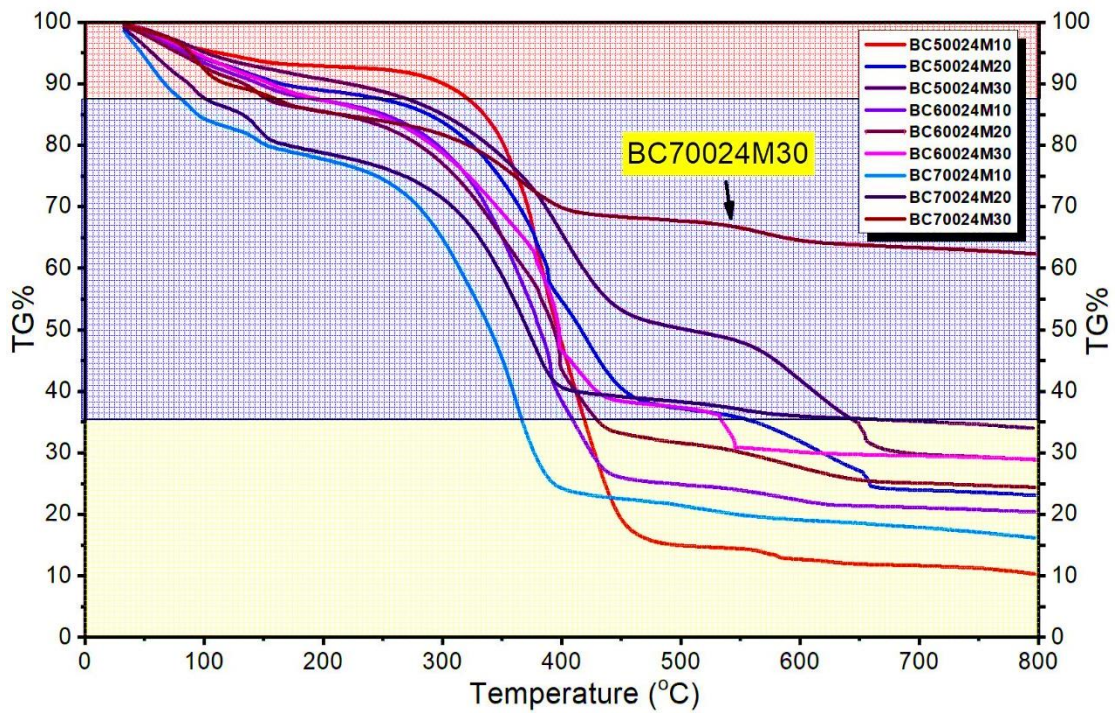
(59G) BC70024M10



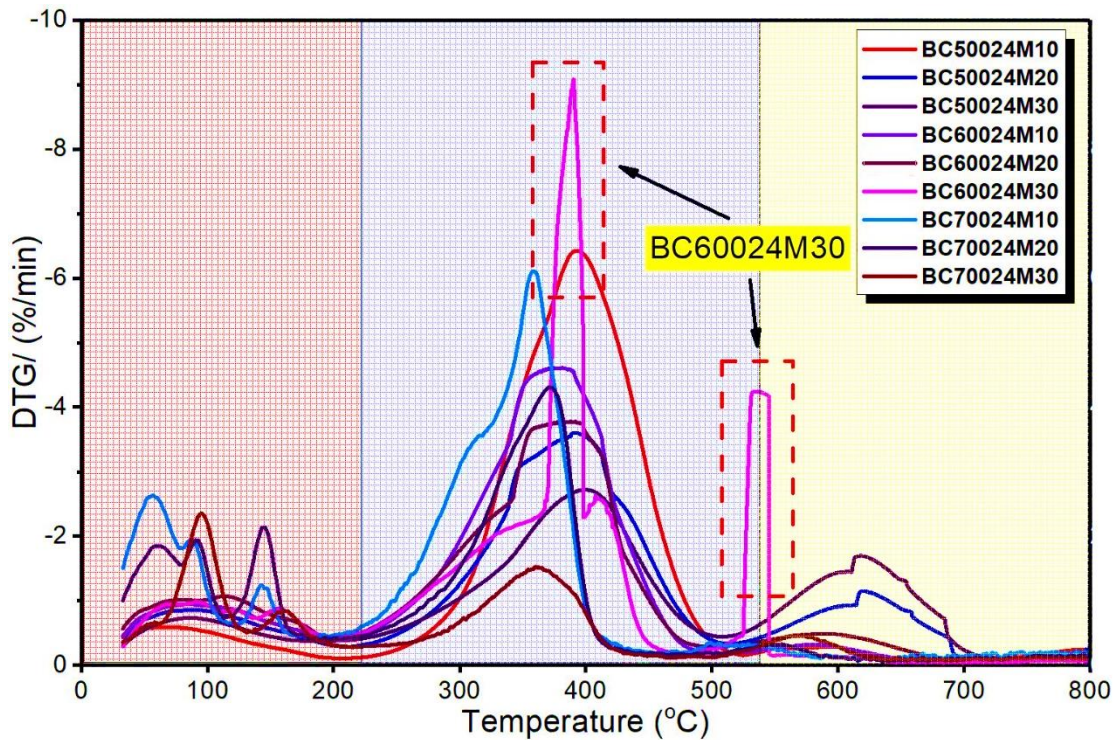
(59H) BC70024M20



(59I) BC70024M30



(59J) กราฟ TGA ของถ่านกัมมันต์เมื่อถูกใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา



(59K) กราฟ DTG ของถ่านกัมมันต์เมื่อถูกใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 59 TGA/DTG ของถ่านกัมมันต์เมื่อถูกใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 59 แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บนตัวรองรับที่เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส เมื่อได้รับความร้อนโดยแสดงความสัมพันธ์กันระหว่างกราฟ TGA และ DTG ดังรูป พบว่ามีระยะช่วงของการสลายตัว 3 ช่วงด้วยกัน คือระยะช่วงแรกเป็นช่วงของการคายน้ำและความชื้นออกมาจากโครงสร้างทางรูพรุน โดยเกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 30 ถึง 200 องศาเซลเซียส โดยประมาณ และระยะช่วงที่สองและสามเป็นช่วงในการสลายตัวของของถ่านกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาเคมีกับความร้อนทำให้ปลดปล่อยสารระเหยที่ได้ออกมาโดยเรียกปฏิกิริยาที่เกิดว่า Dehydration ของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ดังสมการที่ 6 และปฏิกิริยา Carbonate formation ดังสมการที่ 9 โดยเกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 200 ถึง 500 และ 500 ถึง 600 องศาเซลเซียส โดยประมาณตามลำดับ จากกราฟ DTG ของ BC60024M30 มีลักษณะของรูปแบบเส้นกราฟที่แตกต่างจากตัวอย่างอื่นๆ ของถ่านกัมมันต์สันนิษฐานว่าเกิดจากการใส่ตัวอย่างของถ่านกัมมันต์ในขั้นตอนแรกของการตรวจวัดมีความแตกต่างจากการใส่ตัวอย่างอื่นๆ หรือมีความเป็นไปได้ว่ามีสิ่งเจือปนเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของถ่านกัมมันต์เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 40 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของถ่านกัมมันต์เมื่อได้รับความร้อนก่อนและหลังการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า น้ำหนักของถ่านกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่น้อยกว่าถ่านกัมมันต์ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยา นั้นแสดง

ให้เห็นว่าการที่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปบนถ่านกัมมันต์ส่งผลให้ถ่านกัมมันต์นั้นมีเสถียรภาพด้านความร้อนที่ดีขึ้นตามปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการใส่ลงไป จากกราฟ TGA แสดงน้ำหนักของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ และ DTG แสดงอัตราการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิต่างๆ ทำให้สามารถบ่งบอกถึงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการใส่ลงไปในช่วงขั้นตอนการเคลือบฝัง ว่ามีปริมาณเท่าใดหลังทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะอธิบายได้ตามค่าในตารางที่ 13

ตารางที่ 13 อุณหภูมิและร้อยละที่ลดลงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนถ่านกัมมันต์

| ตัวอย่าง | น้ำหนัก (มิลลิกรัม) | ช่วงที่ 1 | | ช่วงที่ 2 | | ช่วงที่ 3 | |
|------------|------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| | | อุณหภูมิ (C°) | ร้อยละ ที่ลดลง | อุณหภูมิ (C°) | ร้อยละ ที่ลดลง | อุณหภูมิ (C°) | ร้อยละ ที่ลดลง |
| BC50024M10 | 10.5513 | 6.94 | 6.94 | 393.00 | 82.56 | - | - |
| BC50024M20 | 11.9108 | 11.27 | 11.27 | 391.00 | 51.88 | 620.90 | 13.62 |
| BC50024M30 | 9.0633 | 9.09 | 9.09 | 399.10 | 40.90 | 618.10 | 20.97 |
| BC60024M10 | 9.1804 | 12.64 | 12.64 | 374.20 | 62.45 | 580.90 | 4.25 |
| BC60024M20 | 9.7046 | 14.08 | 14.08 | 387.90 | 53.84 | 587.90 | 7.33 |
| BC60024M30 | 9.4583 | 13.36 | 13.36 | 390.40 | 48.50 | 539.96 | 9.04 |
| BC70024M10 | 2.9171 | 21.02 | 21.02 | 358.10 | 55.65 | 513.24 | 6.27 |
| BC70024M20 | 3.6840 | 21.84 | 21.84 | 371.00 | 39.45 | 545.90 | 4.73 |
| BC70024M30 | 8.3473 | 15.56 | 15.56 | 360.00 | 16.42 | 570.40 | 5.68 |

จากตารางที่ 13 แสดงค่าที่คำนวณได้จากเครื่อง Thermo-gravimetric analysis อย่างละเอียด ซึ่งจะสามารถอธิบายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนตัวรองรับที่เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส จากขั้นตอนการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยอ้างอิงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อได้รับความร้อนซึ่งให้ผลการทดลองที่สอดคล้องกับการตรวจสอบคุณลักษณะของ XRD ช่วงแรกเป็นช่วงของการคายน้ำออกมาจากโครงสร้างทางรูพรุนของตัวถ่านกัมมันต์ ในช่วงที่สองเป็นช่วงที่โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เกิดการสลายตัวออกมาเป็นไดโพแทสเซียมออกไซด์ และช่วงที่สามเป็นกระบวนการการเกิดของโพแทสเซียมคาร์บอเนต ที่เกิดขึ้นจากไดโพแทสเซียมออกไซด์ และสุดท้ายอุณหภูมิที่ใกล้ 800 องศาเซลเซียส โครงสร้างทางรูพรุนจะคายก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา โดยสามารถสรุปปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ในช่วงที่ 2 และ 3 ได้ดังนี้

ช่วงที่ 2 เกิดปฏิกิริยา $2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (~380 องศาเซลเซียส) (6)

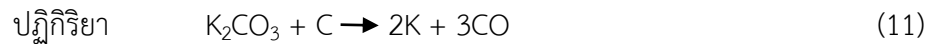
ช่วงที่ 3 เกิดปฏิกิริยา $\text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$ (~570 องศาเซลเซียส) (9)

จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการที่ 6 และ 9 เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนตามกราฟรูปที่ 59 ทำให้สามารถพิจารณาร้อยละของไดโพแทสเซียมออกไซด์และ โพแทสเซียมคาร์บอเนตที่เกิดขึ้นเมื่อได้รับความร้อน ซึ่งจะบ่งชี้ถึงปริมาณของธาตุโพแทสเซียมทั้งหมดที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนตัวรองรับที่เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส ดังตารางที่ 14

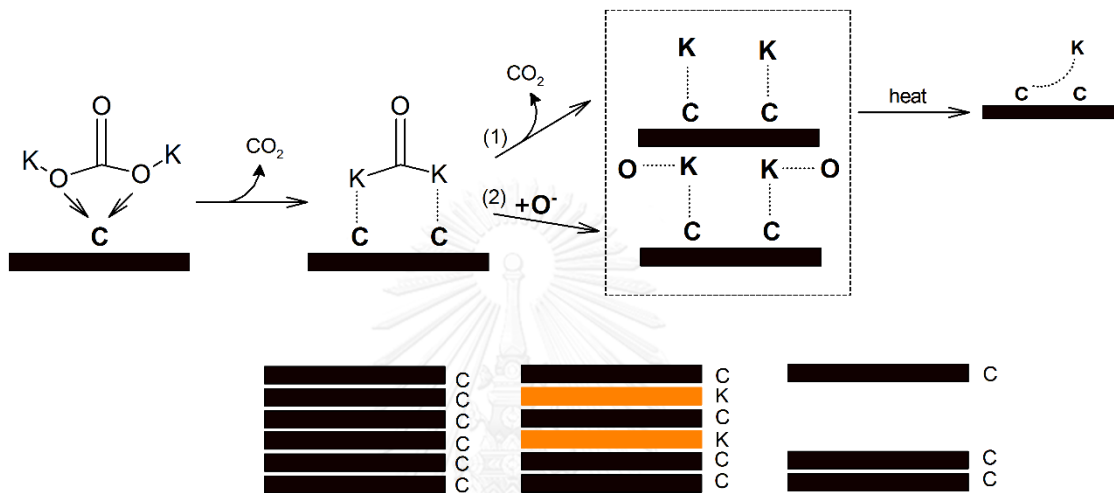
ตารางที่ 14 ร้อยละของไดโพแทสเซียมออกไซด์และโพแทสเซียมคาร์บอเนตที่เกิดขึ้น

| ตัวอย่าง | น้ำหนัก (มิลลิกรัม) | ร้อยละของ ไดโพแทสเซียม ออกไซด์ | ร้อยละของ โพแทสเซียม คาร์บอเนต | ร้อยละของโพแทสเซียมและคาร์บอน ที่คงเหลือ ที่อุณหภูมิที่มากกว่า 800 องศาเซลเซียส |
|------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| BC50024M10 | 10.55 | 82.56 | - | 10.5 |
| BC50024M20 | 11.91 | 51.88 | 13.62 | 23.23 |
| BC50024M30 | 9.06 | 40.90 | 20.97 | 29.04 |
| BC60024M10 | 9.18 | 62.45 | 4.25 | 20.66 |
| BC60024M20 | 9.70 | 53.84 | 7.33 | 24.75 |
| BC60024M30 | 9.45 | 48.50 | 9.04 | 29.1 |
| BC70024M10 | 2.91 | 55.65 | 6.27 | 17.06 |
| BC70024M20 | 3.68 | 39.45 | 4.73 | 33.98 |
| BC70024M30 | 8.34 | 16.42 | 5.68 | 61.22 |

จากตารางที่ 14 แสดงค่าร้อยละของไดโพแทสเซียมออกไซด์และโพแทสเซียมคาร์บอเนตที่เกิดขึ้น ปรากฏว่าร้อยละของไดโพแทสเซียมออกไซด์มีค่าลดลงเมื่อทำการใส่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นในขั้นตอนการเคลือบฝัง เนื่องมาจากไดโพแทสเซียมออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมคาร์บอเนต ซึ่งลักษณะแนวโน้มที่เกิดขึ้นนั้นสอดคล้องกับผลการทดลองกับผลของ EDX กล่าวคือ เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมที่ทำการใส่ลงไปเพิ่มสูงขึ้น ธาตุโพแทสเซียมจะมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณของตัวเร่งที่ทำการใส่ลงไปขั้นตอนการเคลือบฝัง ในส่วนของปริมาณที่คงเหลือที่อุณหภูมิที่สูงกว่า 800 องศาเซลเซียส นั้นเกิดจากปฏิกิริยาการสลายตัวของไดโพแทสเซียมออกไซด์และโพแทสเซียมคาร์บอเนต โดยสามารถสรุปปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ดังนี้



จากปฏิกิริยาที่ 10 และ 11 จะเกิดขึ้นได้อุณหภูมิต้องสูงถึงประมาณ 760 องศาเซลเซียส โดยไดโพลเทียมออกไซด์และโพแทสเซียมคาร์บอเนตจะไปลดจำนวนคาร์บอนที่พื้นที่ผิวให้น้อยลง โดยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ทำให้เกิด Metallic ของโพแทสเซียมขึ้นมาโดยจะแทรกตัวอยู่ระหว่างชั้นของแกรไฟต์ดังรูปที่ 60



รูปที่ 60 การแทรกซึมของโลหะ K ในโครงสร้าง lattices ของคาร์บอน^[104]

จากผลการทดลองในตารางที่ 14 ค่าร้อยละของโพแทสเซียมที่คงเหลือที่อุณหภูมิที่มากกว่า 800 องศาเซลเซียส เป็นปริมาณของโพแทสเซียมที่มีอยู่จริงหลังกระบวนการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาและคาร์บอนที่ยังคงเหลืออยู่ ซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปในช่วงขั้นตอนการเคลือบฝัง ซึ่งสอดคล้องกับค่าร้อยละโพแทสเซียมคาร์บอเนตเช่นกัน โดยแนวโน้มนี้สอดคล้องกับผลการทดลองของ EDX โดยสามารถสรุปได้ว่า การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงขั้นตอนการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยา ยิ่งปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปมากขึ้นเท่าใดปริมาณของโพแทสเซียมก็ยิ่งมีค่าสูงขึ้น ในช่วงของการเคลือบฝังโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณที่ 30, 20 และ 10 %wt ของถ่านกัมมันต์ ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าวิธี TGA/DTG ไม่สามารถที่จะหาปริมาณของโพแทสเซียมหลังกระบวนการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาได้เนื่องจากยังมีปริมาณคาร์บอนคงเหลือ จำเป็นที่จะต้องใช้อีกเทคนิคอื่นในการหาปริมาณที่แน่นอน เช่น เทคนิค ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy)

4.3 การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) และ การนำตัวเร่งปฏิกิริยานำกลับไปใช้ใหม่

จากการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ทำการเลือกสภาวะที่เหมาะสมที่สุด ที่สามารถให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มให้ได้มากที่สุด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านกัมมันต์ที่เตรียมขึ้นมาจากแบคทีเรียเซลลูโลส เพื่อให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุด โดยพิจารณาถึงปัจจัยที่มีความสำคัญต่อผลที่ได้ต่อกระบวนการเกิดเมทิลเอสเทอร์ ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้สภาวะของปัจจัยแบบเดียวกันในการสังเคราะห์โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ^[72] เนื่องจากในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักในการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำแบคทีเรียเซลลูโลสมาใช้ทำเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเท่านั้น ทำให้ปัจจัยอื่นๆไม่ถูกเปลี่ยนแปลง โดยปัจจัยที่กำหนดนั้นมีดังต่อไปนี้

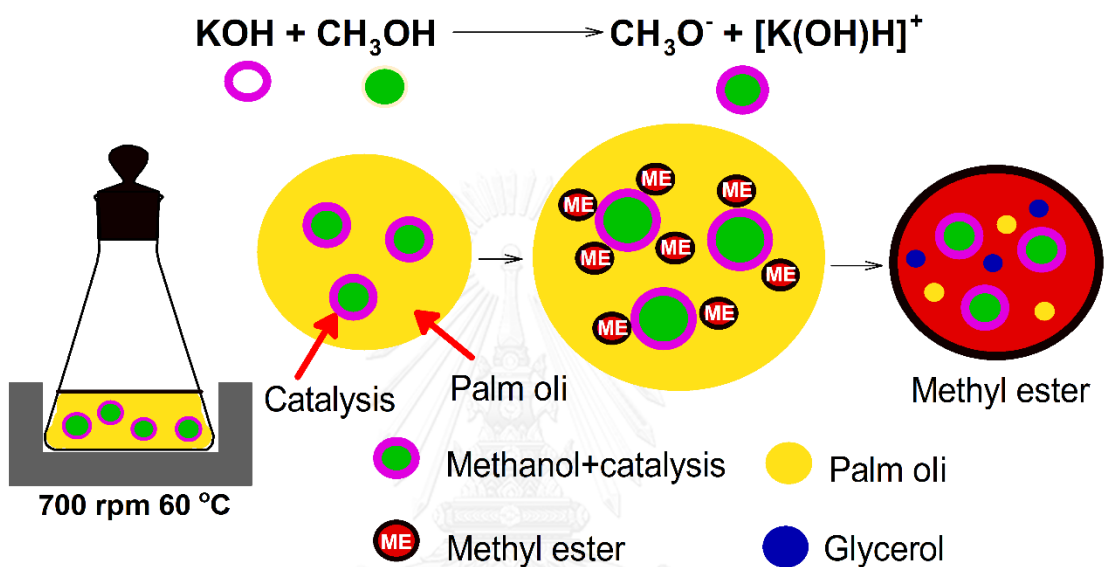
1. อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันกับเมทานอลคือ 1:15^{[105],[106]}
2. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 3 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมัน^{[105],[106]}
3. เวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 3 ชั่วโมง^{[105],[106]}
4. อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาอยู่ที่ 60 องศาเซลเซียส^{[105],[106]}

ตารางที่ 15 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแต่ละครั้ง

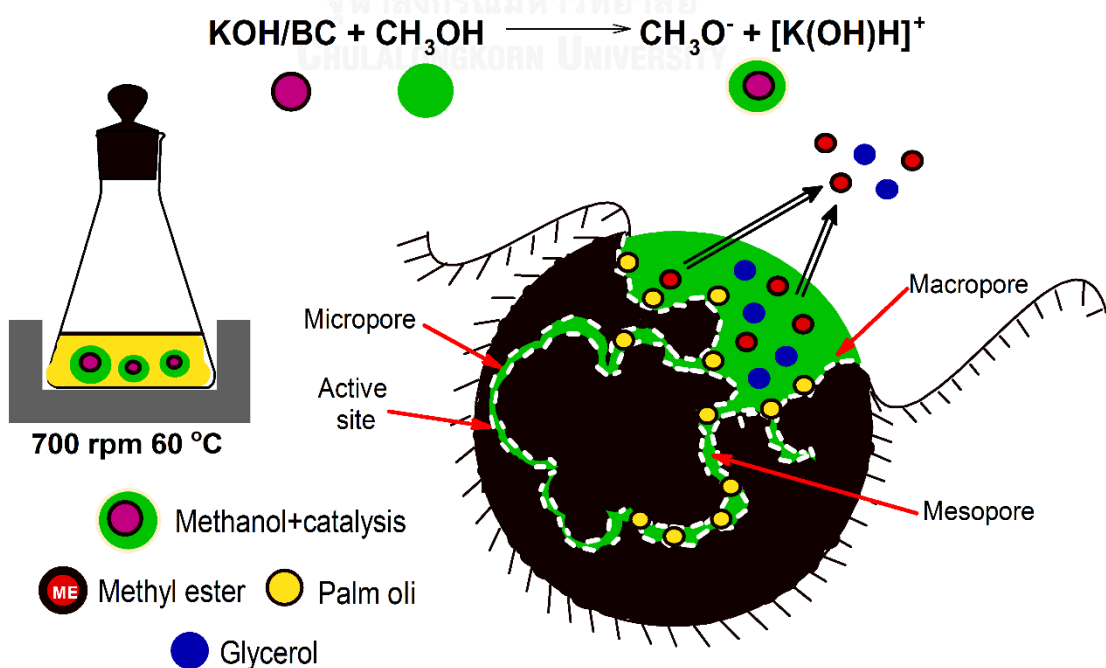
| ตัวเร่งปฏิกิริยา | % FAME | | | EDX Mapping (K) ในการทำปฏิกิริยา | |
|------------------|----------|----------|----------|----------------------------------|----------------|
| | รอบที่ 1 | รอบที่ 2 | รอบที่ 3 | ก่อนทำรอบที่ 1 | หลังทำรอบที่ 1 |
| KOH | 90.2 | | | | |
| AC10 | 51.7 | | | | |
| AC20 | 69.0 | 1.4 | 0 | 15.86 | 3.19 |
| AC30 | 97.6 | 66.2 | 0 | 16.66 | 2.74 |
| BC50024M10 | 77.0 | | | | |
| BC50024M20 | 97.9 | 29.3 | 0 | 8.87 | 2.21 |
| BC50024M30 | 99.9 | 0 | 0 | 10.83 | 2.25 |
| BC60024M10 | 51.9 | | | | |
| BC60024M20 | 99.5 | 0.2 | 0 | 13.76 | 6.215 |
| BC60024M30 | 99.8 | 7.3 | 0 | 13.34 | 5.68 |
| BC70024M10 | 25.7 | | | | |
| BC70024M20 | 78.6 | | | | |
| BC70024M30 | 98.7 | | | | |

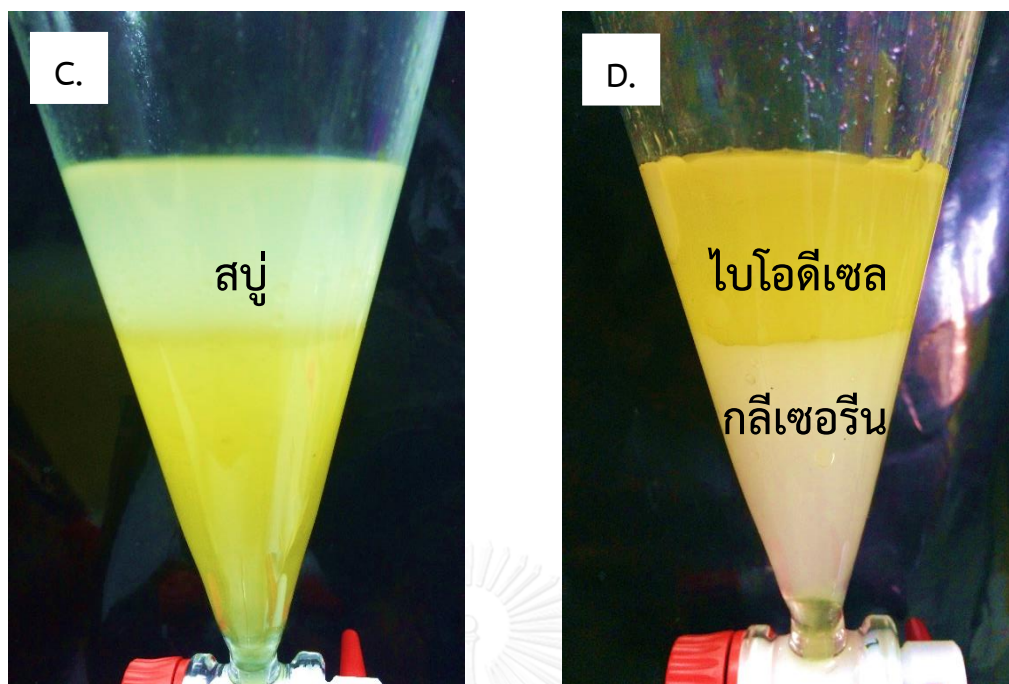
จากผลการทดลองในตารางที่ 15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำมันปาล์มที่ได้ต่อการเปลี่ยนแปลงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่างๆ พบว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปในช่วงขั้นตอนการเคลือบฝู เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปในนั้น ส่งผลให้เพิ่มพื้นที่ผิวเฉพาะเจาะจงในการทำปฏิกิริยาที่สูงที่เรียกว่า บริเวณเร่ง (active site) ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีขึ้น

A. Homogeneous catalyst



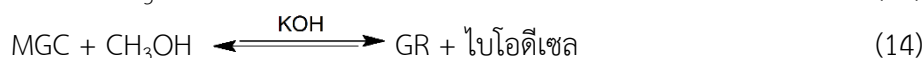
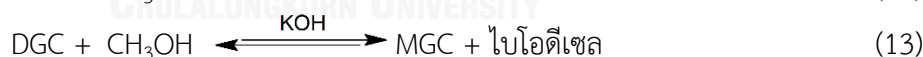
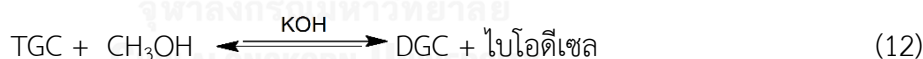
B. Heterogeneous catalyst





รูปที่ 61 การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ โดยมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ ขั้นตอนแรก ไตรกลีเซอไรด์จะถูกเปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์และน้ำมันไบโอดีเซล ต่อจากนั้นไดกลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นโมนอกลิเซอไรด์และไบโอดีเซล และโมนอกลิเซอไรด์จะเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นกลีเซอรินและไบโอดีเซล ดังสมการต่อไปนี้

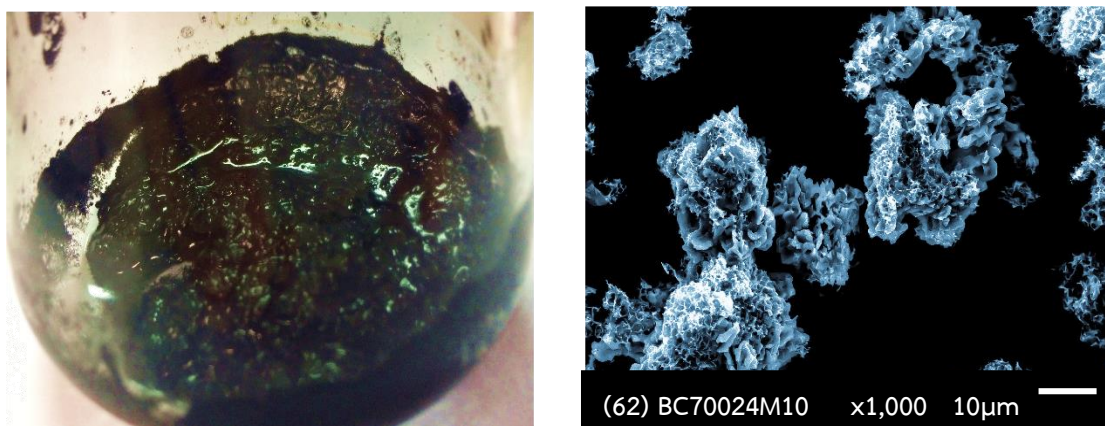


เมื่อทำการเปรียบเทียบร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ กับ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่อยู่บนตัวรองรับที่เป็นถ่านกัมมันต์พบว่า ตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไปนี้เป็น BC50024M20, BC50024M20, BC60024M20, BC60024M30, BC70024M30 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีพื้นที่ผิวที่ช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ บ่งชี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดี นอกจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นใช้ปริมาณของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็น

โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นสามารถลดปริมาณเงินที่สูญเสียไปกับการซื้อตัวเร่งปฏิกิริยา และการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ยังส่งผลดีต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากช่วยลดขั้นตอนในการทำให้ไบโอดีเซลมีความบริสุทธิ์ก่อนนำไปใช้งาน^[107]

ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แตกต่างกับการเกิดปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่อยู่บนตัวรองรับที่เป็นถ่านกัมมันต์ ดังรูปที่ 61 ส่งผลให้ทั้ง 2 ปฏิกิริยาให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่แตกต่างกัน โดยการเกิดปฏิกิริยาเอกพันธ์ในรูปที่ 61A จะเกิดปฏิกิริยาในแบบอิมัลชัน^{[108],[109]} (Emulsion) ที่มีลักษณะของเหลวอย่างน้อยสองชนิด ซึ่งไม่เข้ากันและไม่ละลายในกันและกันจะถูกผสมผสานให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน ในการทำปฏิกิริยาได้ให้พลังงานภายนอกจากเครื่องควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่าที่ 700 rpm ทำให้การเกิด Emulsion ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่สูงกว่างานวิจัยที่มีมาก่อนหน้า^[110]นี้ในสถานะเดียวกัน ส่วนการเกิดปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในรูปที่ 61B จะเกิดขึ้นที่พื้นที่ผิวของรูพรุนถ่านกัมมันต์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาฝังอยู่^[111]โดยไตรกลีเซอไรด์จะเข้าไปในรูพรุนในช่วงของรูพรุนขนาดใหญ่ (Macropore) และรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) เท่านั้น^{[112],[113]} แล้วเกิดกลไกทางปฏิกิริยาเคมีได้เมทิลเอสเทอร์ขึ้นมา เนื่องจากไตรกลีเซอไรด์มีโมเลกุลที่ใหญ่กว่าขนาดของรูพรุนทำให้การเข้าถึงรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) ไม่สามารถเข้าถึงได้ สอดคล้องกับงานวิจัยที่มีมาก่อนหน้านี้^[114] นอกจากลักษณะการเกิดปฏิกิริยาทั้งสองแบบแล้วยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลต่อเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นดังต่อไปนี้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์ ชนิดและความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยา การผสมกันของสารตั้งต้น ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น

หากคำนึงถึงเมทิลเอสเทอร์สูงสุดที่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซลที่กำหนดไว้ให้ต้องมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์อย่างต่ำร้อยละ 96 ตามมาตรฐาน ASTM PS121 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ไบโอดีเซลคือ BC50024M20, BC50024M30, BC60024M20, BC60024M30 และ BC70024M30 โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมพบว่าถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกันกล่าวคือ ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่สูงใกล้เคียงกัน (>96%) เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปขั้นตอนการเคลือบฝังก่อนที่ 30 wt% แต่เมื่อลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลงเหลือ 20 %wt กลับทำให้ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมให้ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่น้อยกว่าถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส เนื่องจากถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีขนาดรูพรุนภายนอกที่เล็กกว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส จากรูปภาพที่ 40 ส่งผลให้การเข้าทำปฏิกิริยาบนพื้นที่ผิวเกิดได้ไม่ดี



รูปที่ 62 การดูดน้ำมันของ BC70024M10

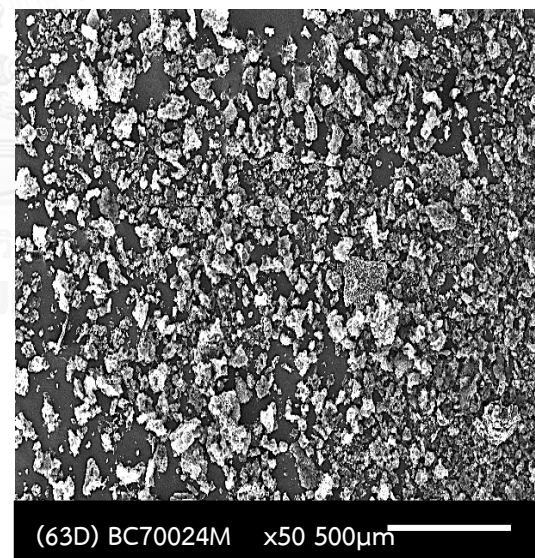
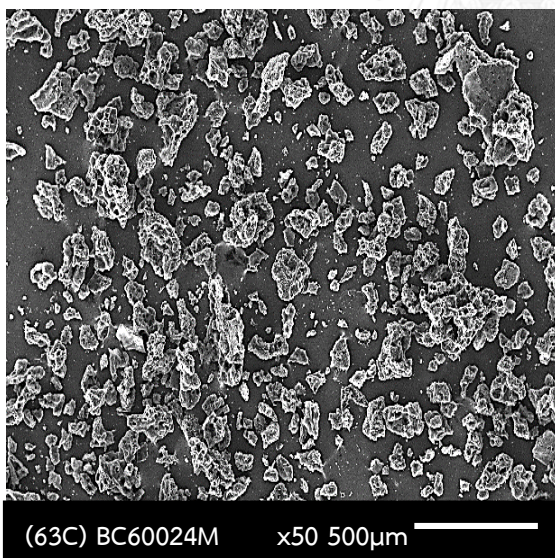
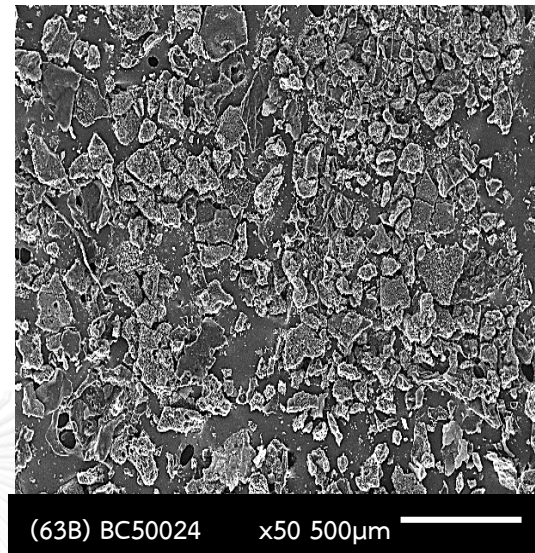
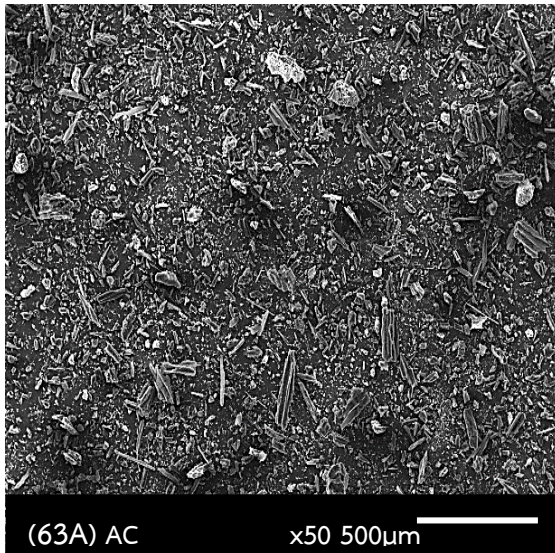
เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเข้ากระบวนการการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนำไปทำปฏิกิริยาซ้ำปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความสามารถใช้งานปฏิกิริยาได้เพียงครั้งเดียวเท่านั้น ซึ่งบ่งชี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนถ่านกัมมันต์นั้นมีพันธะที่เชื่อมต่อกันไม่แข็งแรง เมื่อเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดออกมากับไปโอดีเซล เมทานอล น้ำ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลุดออกมายังสามารถเกิดปฏิกิริยาแล้วได้สบูเป็นผลิตภัณฑ์ดังภาพที่ 61C

ผลของ EDX Mapping (K) ก่อนการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 1 และหลังครั้งที่ 1 ในตารางที่ 9 และตารางที่ 15 แสดงให้เห็นว่าน่าจะมีการหลุดของโพแทสเซียมในระหว่างการทำปฏิกิริยาดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในระบบน่าจะเป็นผลรวมของการทำปฏิกิริยาโดยโพแทสเซียมที่หลุดออกมาในรูปแบบปฏิกิริยาเนื้อเดียวหรือปฏิกิริยาเอกพันธ์และการทำปฏิกิริยาบนพื้นที่ผิวของแข็งที่เป็นปฏิกิริยาวិวิพันธ์

รูปที่ 62 แสดงการดูดซับน้ำมันของ BC70024M10 ดังที่ได้กล่าวมาแล้วเป็นลำดับว่าที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ที่ 700 องศาเซลเซียส นั้นไม่เหมาะสมต่อการนำไปทำเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากถ่านกัมมันต์ที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นใยที่บางๆ ทำให้ดูดซับน้ำมันและไปโอดีเซลได้ดี ส่งผลต่อการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 63 แสดงขนาดของถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมปรากฏว่ามีความแตกต่างกันของขนาดของถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยขนาดของถ่านกัมมันต์ที่ใช้จะมีขนาดเล็กลงเมื่อทำการคาร์บอนไนซ์ในอุณหภูมิที่สูงขึ้น ทั้งนี้ขนาดของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อการเกิดเมทิลเอสเทอร์ คือตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กจะ

เกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่เนื่องมาจากการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ นอกจากนี้การเกิดปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้นกับปริมาณธาตุโพแทสเซียมที่มีในระบบในตารางที่ 11



รูปที่ 63 SEM กำลังขยายต่ำของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส

ตารางที่ 16 องค์ประกอบทางเคมีของปริมาณธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก) ด้วยเครื่อง XRF

| ตัวอย่างถ่านกัมมันต์ | K | Cl | Si | Fe | S |
|----------------------|------|-------|-------|----------|---------|
| BC50024M20 | 15.4 | 0.621 | 0.304 | 338 PPM | 178 PPM |
| BC50024M30 | 18.0 | 0.473 | 0.243 | 838 PPM | 129 PPM |
| BC60024M20 | 16.8 | 0.214 | 0.438 | 400 PPM | - |
| BC60024M20 | 18.6 | 0.169 | 0.313 | 87.6 PPM | - |

จากตารางที่ 16 แสดงให้องค์ประกอบทางเคมีของปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา BC50024M20, BC50024M30, BC60024M20 และ BC60024M30 ผลที่ได้มีแนวโน้มที่สอดคล้องกับการใช้เทคนิค EDX ในตารางที่ 11 โดยการเพิ่มขึ้นปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่โหลดในขั้นตอนการเคลือบฝังส่งผลให้ธาตุโพแทสเซียมมีปริมาณมากขึ้น แต่ค่าที่แสดงในตารางมีความแตกต่างกันเนื่องมาจากการเทคนิค EDX เป็นการสุ่มหาค่าเฉลี่ยของปริมาณธาตุ และการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค EDX จำเป็นที่จะต้องบดถ่านกัมมันต์ให้ละเอียดเพื่อดูปริมาณธาตุที่มีอยู่ภายในทั้งหมด แต่จากงานวิจัยไม่ได้ทำการบดให้ละเอียด ทำให้ค่าที่ได้ส่วนมากจะคิดเฉพาะบริเวณพื้นผิวภายนอก ในขณะที่เทคนิค XRF ตัวอย่างที่ตรวจวัดจะอยู่ในลักษณะที่เป็นผงจำเป็นที่จะต้องอัดเป็นเม็ดซึ่งเป็นลักษณะการตรวจวัดปริมาณธาตุในวัสดุทั้งก้อน เนื่องจากวิธีการวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน จึงอาจมีผลให้ค่าโพแทสเซียมที่วัดได้มีความแตกต่างกัน

จากการทดลองการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ขึ้นนั้น มีความเป็นไปได้ที่จะสามารถทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันได้ดี โดยปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีในช่วงรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) การที่โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ถ่านกัมมันต์จากแบคทีเรียเซลลูโลส ที่กระตุ้นโดยวิธีทางเคมีด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ทำให้เกิดโครงสร้างที่มีรูเปิดขนาดใหญ่บนพื้นผิว น่าจะมีส่วนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพภายในการถ่ายเทมวลสาร ส่งผลให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ในอุตสาหกรรม

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาตั้งแต่บทที่ 1 - 4 ได้แสดงความเป็นมาของงานวิจัยจนถึงกระบวนการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ โดยใช้แบคทีเรียเซลลูโลสเป็นวัตถุดิบเพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันในการทดลอง โดยผลการทดลองได้อธิบายในบทที่ 4 แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ด้วยกันคือ

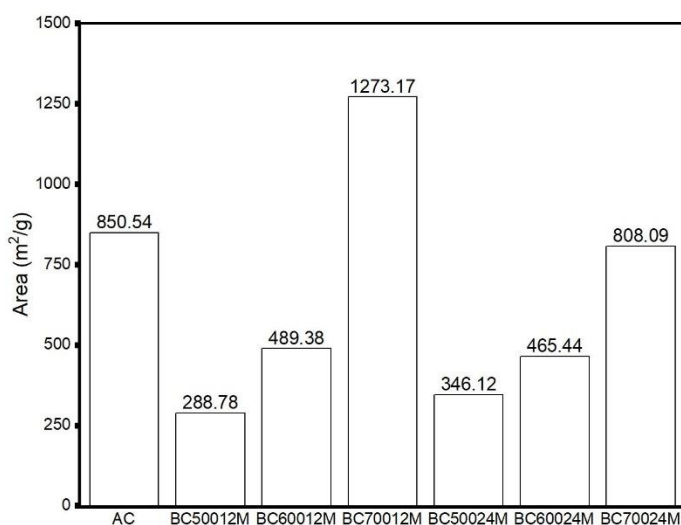
1. ส่วนของการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส โดยใช้วิธีกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน 2 ความเข้มข้นที่คือ 12 และ 24 โมลาร์ โดยให้อุณหภูมิในกระบวนการคาร์บอนเซชันที่แตกต่างกันที่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เพื่อที่จะหาความเข้มข้นและอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการนำไปสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

2. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อที่จะศึกษาว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปบนตัวรองรับนั้นมีมากน้อยเพียงใด

3. การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นั้นนำมาใช้ทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอดีเซล โดยทั้ง 3 ส่วนนั้นสามารถสรุปรวบรวมกันได้ โดยอยู่ในหัวข้อที่ 5.1 และ แนวทางในการปรับปรุงงานวิจัยให้ดียิ่งขึ้นในหัวข้อที่ 5.2

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ถ่านกัมมันต์ ที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสมีโครงสร้างเป็นคาร์บอนอสัณฐาน



รูปที่ 64 พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์

5.1.2 ค่าพื้นที่ผิวที่ได้เมื่อเรียง

ลำดับจากสูงสุดไปน้อยที่สุด

ดังนี้ 1.BC70012M

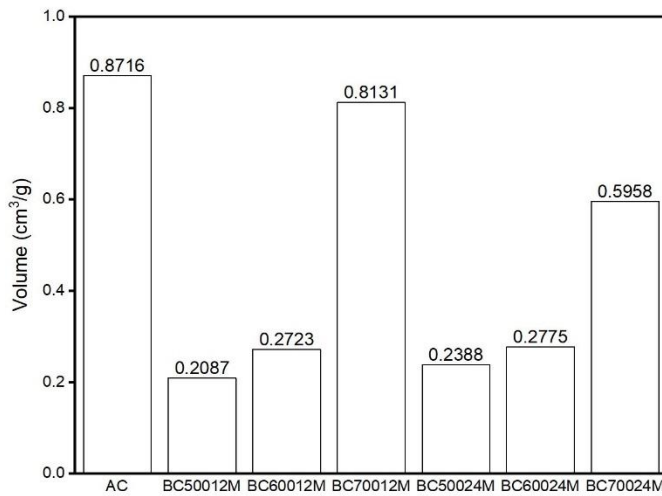
2.BC70024M

3.BC60012M

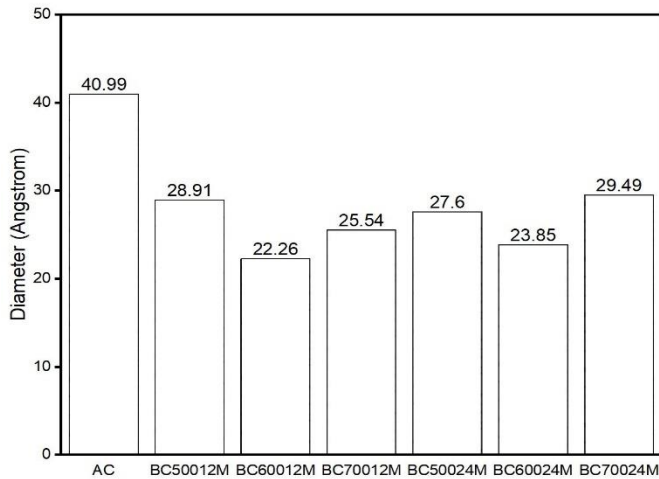
4.BC60024M

5.BC50024M

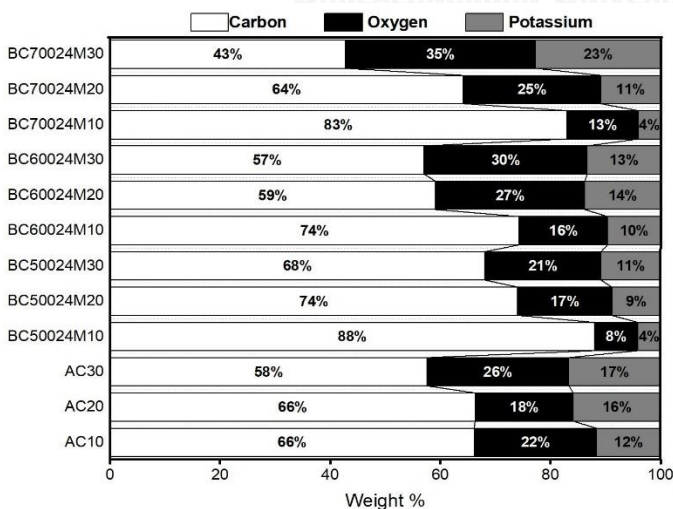
6.BC50012M



รูปที่ 65 ปริมาตรของถ่านกัมมันต์



รูปที่ 66 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของถ่านกัมมันต์



รูปที่ 67 ร้อยละโดยน้ำหนักของ คาร์บอน ออกซิเจน และ โพแทสเซียม

5.1.3 ค่าปริมาตรที่ได้เมื่อเรียง

ลำดับจากสูงสุดไปน้อยที่สุด

- ดังนี้
1. BC70012M
 2. BC70024M
 3. BC60012M
 4. BC60024M
 5. BC50024M
 6. BC50012M

5.1.4 ถ่านกัมมันต์ที่ได้จาก

แบคทีเรียเซลลูโลสมีรูพรุนขนาด 22-29 นาโนเมตร ซึ่งจัดเป็นรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore)

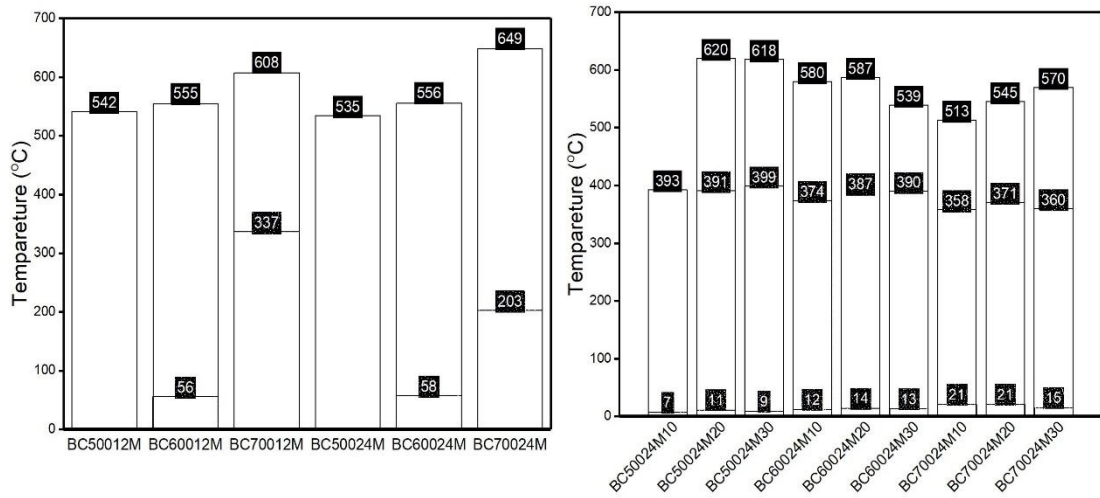
5.1.5 BC50024M มีความเหมาะสมต่อการนำไปใช้งานมากที่สุด โดยมีค่าพื้นที่ผิวอยู่ที่ 346.m²/g ปริมาตรรูพรุน 0.2388 cm³/g และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 27.60 อังสตรอม

5.1.6 มีการกระจายตัวกันของ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปถ่านกัมมันต์ได้เป็นอย่างดี และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณที่ทำการเคลือบฝังลงไป

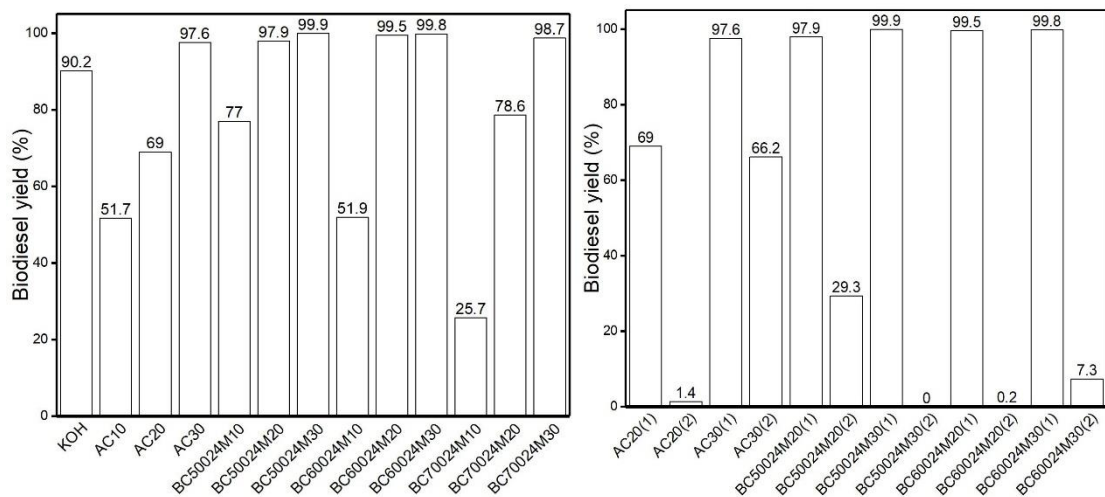
5.1.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการ

เคลือบฝังลงไป ทำให้ถ่านกัมมันต์มีประสิทธิภาพด้านความร้อนเพิ่มขึ้น



รูปที่ 68 การสลายตัวของถ่านกัมมันต์และของตัวเร่งปฏิกิริยา

- 5.1.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบฝังลงไปนั้นทำให้เกิดโครงสร้าง Crystallinity
- 5.1.9 ผิวของถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติคล้ายกรดคือมีความเป็นลบ ทำให้มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลที่เป็นเบสได้ดี
- 5.1.10 ความเข้มข้นที่ใช้ในกระบวนการกระตุ้นและอุณหภูมิในกระบวนการคาร์บอนซ์ ส่งผลต่อค่าพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนโดยแปรผันตรงกัน



รูปที่ 69 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์จากการทำปฏิกิริยา

- 5.1.11 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดที่สุดในทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันและให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงที่สุด คือ BC50024M20
- 5.1.12 ตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยา BC50024M20 สามารถที่จะทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันได้เพียงครั้งเดียวและไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

- 5.1.13 ถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นสามารถช่วยลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ิฟิเคชัน และได้ผลได้ผลิตภัณฑ์ที่สูงขึ้นกว่าการทำปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แบบปฏิกิริยาเอกพันธ์

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ทำการทดลองโดยประยุกต์ใช้เทคนิคการกระตุ้นทางกายภาพ และ เทคนิคการกระตุ้นทางเคมีเข้าด้วยกันในขั้นตอนเดียว หรือลองเปลี่ยนไปทำการกระตุ้นทางกายภาพ เพื่อดูความแตกต่างที่ดูว่ามีความแตกต่างกันกับการกระตุ้นทางเคมีมากน้อยเพียงใด
- 5.2.2 ทำการทดลองโดยแปรผันปัจจัยอื่นๆ ที่อาจส่งผลต่อการทำงานให้ถ่านกัมมันต์ที่ได้จาก แบคทีเรียเซลลูโลสมีค่าพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น เช่น อัตราส่วนของสารกระตุ้นที่ใช้ในการกระตุ้นทางเคมีต่อตัวแบคทีเรียเซลลูโลสที่ใช้ตอนตั้งต้นการสังเคราะห์ เวลาและอุณหภูมิในการในกระบวนการคาร์บอนซ์
- 5.2.3 ทำการทดลองโดยใช้สารเคมีต่างๆที่ยังไม่มีผู้อื่นทำการทดลองสำหรับกระบวนการกระตุ้นทางเคมี หรือจะลองทำการโดยการเพิ่มการกระตุ้นทางเคมีจากครั้งเดียวเป็นสองครั้ง
- 5.2.4 ในการทดลอง ลองเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ให้หลากหลายและ ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นว่ามีความแตกต่างกันอย่างไร เพื่อที่จะได้นำไปประยุกต์ใช้
- 5.2.5 ในการทดลองทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ิฟิเคชัน มีหลายปัจจัยในการทำให้ร้อยละ เมทิลเอสเทอร์ แตกต่างกันไป จำเป็นที่จะต้องหาตัวแปรต่างๆ ที่เหมาะสมที่สุด และประหยัดค่าใช้จ่ายให้ได้มากที่สุด อาทิ เวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

รายการอ้างอิง

1. Ioannidou, O. and A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007. 11(9): p. 1966-2005.
2. NABAIS J. M. V., L.C.E.C., CARROTT P. and RIBEIRO CARROTT M, Production of activated carbons from almond shell. *Fuel Processing Technology*, 2011. 92(2): p. 234-240.
3. F.Derbyshire, M.J., M. Thwaites, Activated Carbons-Production and Application. In Patrick, John W., Porosity in Carbons:Characterization and Application, 1995: p. 227-252.
4. Hiroshi O, W.S., Budhiono A, Bacterial cellulose – a masterpiece of nature’s arts. *J Mater Sci*, 2000: p. 261-270.
5. H. Jankowska, A.S.a.J.C., Active Carbon. Ellis Horwood Limited. 1991.
6. Incorporation, A.G., <http://www.activeglobalinc.com>, 6/6/2016.
7. Tobi, J., Coal carbonization in structured fluidized phase. *Fuel Processing Technology* 1994: p. 55-62.
8. V.B., M.J.S.a.M., Active carbon surface chemistry and adsorption from solution. New York: Marcel Dekker, 1971.
9. K. Meensirinunt, T.V., Deposition of Zinc on Activated Carbon from Anthracite and Palm-Oil Shell Activated Zinc Chloride. 2001: p. 233-241.
10. Pereira, M.F.R.F.a.J.J.M.O., Modification of The Surface Chemistry of Activated Carbon 1991: p. 1379-1389.
11. BANSODE R., L.J., MARSHALL W., RAO R. and PORTIER R., Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shellbased granular activated carbons. *Bioresource Technology*, 2003. 90(2): p. 175-184.
12. WARTELLE L., M.W., TOLES C. and JOHNS M. , Comparison of nutshell granular activated carbons to commercial adsorbents for the purge-and-trap gas chromatographic analysis of volatile organic compounds. *Journal of Chromatography* 2003. 879(2): p. 169-175.

13. DURÁN-VALLE C. J., G.-C.M., GÓMEZ-SERRANO V., PASTOR-VILLEGAS J. and ROJAS-CERVANTES M. L., Preparation of charcoal from cherry stones. *Applied Surface Science*, 2006. 252(17): p. 5957-5960.
14. ZHANG J., et al., Removal of Cu (II) from aqueous solution using the rice husk carbons prepared by the physical activation process. *Biomass and Bioenergy*, 2011. 35(1): p. 464-472.
15. SUZUKI R., et al., Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. *Bioresource Technology*, 2007. 98(10): p. 1985-1991.
16. ACHAW O.-W. et al., The evolution of the pore structure of coconut shells during the preparation of coconut shell-based activated carbons. *Microporous and mesoporous materials*, 2008. 112(3): p. 284-290.
17. GUO S., P.J., et al., Effects of CO₂ activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons. *Applied Surface Science*, 2008. 255(20): p. 8443-8449.
18. K., S., Preparation and characterization of activated carbon from rubberseed shell by physical activation with steam. *Biomass and Bioenergy*, 2010. 34(4): p. 539-544.
19. ÖZDEMİR M., et al., Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalks in a two-stage process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011. 92(1): p. 171-175.
20. ZABANIOTOU A., et al., Activated carbon from olive kernels in a two-stage process. *Industrial improvement, Bioresource Technology*, 2008. 99(2): p. 320-326.
21. AHMEDNA M., et al., Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresource Technology*, 2008. 320-326(2): p. 320-326.
22. AYGUİN A., et al., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and mesoporous materials*, 2003. 66(3): p. 189-195.

23. GIRGIS B. S., et al., Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials Letters*, 2002. 57(1): p. 164-172.
24. J., B.N.A., et al., Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide. *Chemical Engineering Research and Design*, 2009. 87(8): p. 1059-1064.
25. CAO Q., et al., Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. *Bioresource Technology*, 2006. 97(1): p. 110-115.
26. KALDERIS D., et al., Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, 2009. 99(15): p. 6809-6816.
27. CAZETTA A. L., et al., NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 2007. 174(1): p. 117-125.
28. MARTÍNEZ M. L., et al., Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, 2006. 23(1): p. 23-28.
29. KULA I., et al., Adsorption of Cd (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresource Technology*, 2007. 99(3): p. 492-501.
30. BACCAR R., et al., Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 162(3): p. 1522-1529.
31. ADINATA D., et al., Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K₂CO₃. *Bioresource Technology*, 2009. 162(3): p. 1522-1529.
32. WANG L., G.Y., ZOU B., RONG C., MA X., QU Y., LI Y. and WANG Z. , High surface area porous carbons prepared from hydrochars by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, 2011. 102(2): p. 1947-1950.

33. KALDERIS D., et al., Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, 2008. 99(15): p. 6809-6816.
34. G., D.H.a.G., et al., Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource Technology*, 2010. 101(6): p. 1675-1680.
35. ÖNAL Y., et al., Textural development of sugar beet bagasse activated with $ZnCl_2$. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 142(2): p. 138-143.
36. K., Y.J.a.Q., et al., Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. *Chemical Engineering Journal*, 2010. 165(1): p. 209-217.
37. M.M. Taghle, Z.F., F.E. Huggines, G.P. Hulmann, *Journal of energy and Fuel* 1999: p. 1228-1232.
38. Aly, S.D.F.a.O.M., *Adsorption Process for Water treatment* 1999: p. 1037-1044.
39. Johns Mitchell, M.M., E. Wayne and Christopher A. Toles, *The Effect of Activation Method on the Properties of Pecan Shell Activated Carbon*. 1991: p. 1037-1044.
40. Mark, J.S.M.a.V.B., *Active carbon surface chemistry and adsorption from solution*. New York: Marcel Dekker, 1971.
41. Devnarain PB, A.D., Davis SB, *Production of activated carbon from South African sugarcane bagasse*. *Proc S Afr Sug Tech Ass* 2002. 477-489.
42. Bhadusha N, A.T., *Adsorptive removal of methylene blue onto $ZnCl_2$ activated carbon from wood apple outer shell: kinetics and equilibrium studies*. *E-J Chem*, 2011: p. 1696-1707.
43. Ozcimen D, E.-M.A., *Adsorption of copper(II) ions onto hazelnut shell and apricot stone activated carbons*. *Adsorb Sci Technol*, 2010. 327-341.
44. Subha R, N.C., *Zinc chloride activated coir pith carbon as low cost adsorbent for removal of 2,4-dichlorophenol: equilibrium and kinetic studies*. *Indian J Chem Technol*, 2009: p. 471-479.
45. Abechi SE, G.C., et al., *Preparation and characterization of activated carbon from Palm Kernel shell by chemical activation*. *Res J Chem Sci* 2013: p. 54-61.

46. Boonpoke A, et al., Synthesis of activated carbon and MCM-41 from bagasse and rice husk and their carbon dioxide adsorption capacity. *J Sustain Energy Environ* 2011: p. 77-81.
47. Cruz G, P.M., et al., Production of activated carbon from Cocoa (*Theobroma cacao*) pod husk. *Civ Environ Eng* 2012: p. 1-6.
48. Danish M, H.R., et al., Characterization of *Acacia mangium* wood based activated carbons prepared in the presence of basic activating agents. *Bioresources* 2011: p. 3019-3033.
49. Hirunpraditkoon S, T.N., Li W, et al., Adsorption capacities of activated carbons prepared from bamboo by KOH activation. *World Acad Sci Eng Technol*, 2011: p. 711-715.
50. Lua AC, Y.T., Guo J. , Effect of pyrolysis conditions on the properties of activated carbon prepared from pistachio-nut shells. *J Anal Appl Pyrol* 2004: p. 279-287.
51. Gonzalez JF, R.S., Encinar JM, Martinez G., Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. . *J Anal Appl Pyrol* 2009. 134-141.
52. Guo S, P.J., Li W, et al., Effects of CO₂ activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons. . *Appl Surf Sci* 2009: p. 443-449.
53. Li W, Y.K., Peng J, Zhang L, Guo S, Xia H. , Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Ind Crops Prod* 2008: p. 190-198.
54. Faezah Esa, S.M.T., Norliza Abd Rahman, Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 2014: p. 113-119.
55. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/72/Generic_Biodiesel_Reaction1.gif., 2016.
56. Phanthang, L., Characteristic of activated carbon derived from bacterial cellulose and application as a catalyst support Chulalongkorn University, 2014.
57. Hameed, B.H., Ahmad, A.L. & Latiff, K.N.A. , Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. . *Dyes and Pigments*, 2007: p. 143-149.

58. Jiwalak N, T.C., Tangsathitkulchai M. , Activated carbon from lignite coal by chemical activation with potassium hydroxide. Suranaree, 2006: p. 207-218.
59. Iwona Wrobel-Iwaniec, N.D.a.G.G., Chitosan-based highly activated carbons for hydrogen storage. 2015: p. 5788-5796.
60. Meher, L.C., Vidya, S.D. and Naik, S.N., Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification a Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006. 10(3): p. 248-286.
61. Nye, M.J., and Southwell, P.H., Ester from rapeseed oil as diesel fuel, In Proc.Vegetable oil as Diesel Fuel Seminar III. Noethern Agricultural energy center 1983: p. 78-83.
62. Gemma, V., Mercedes, M. and Jos, A., Integrated Biodiesel Production: a Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems. Bioresource Technology, 2004: p. 297-305.
63. Freedman, B., Pryde, E.H., and Mounts. T.L., Variables affecting the yields of fatty ester from transesterified vegetable oils. Journal of the American Oil Chemists Society, 1984. 61: p. 1640.
64. Narvaez, P.C., Rincon, S.M., and Sanchez, F.J., Kinetics of Palm Oil Methanolysis. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007. 84: p. 971-977.
65. Darnoko, D.a.C., M., Kinetics of Palm Oil Transesterification in Batch Reactor. Journal of American Oil Chemical Society, 2000. 77(12): p. 1263-1267.
66. Kinney, A.J.a.T.E.C., Modifying soybean oil for enhanced performance in biodiesel blends. Fule processing technology, 2005. 86(10): p. 1137-1147.
67. Kenedy, L.J.V., J.J., and Sekaran, G., Effect of two-stage process on the [reparation and characterization of porous carbon composite from rice husk by phosphoric acid activation. Industrial and Engineering Chemistry Research 2004. 43: p. 1832-1938.
68. I, P., Activity and basic properties of KOH/mordenite for transesterification of palm oil. Journal of energy chemistry 2013. 22: p. 690-700.
69. Soetaredjo, F.E., KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel. .Applied clay science 2011. 53: p. 341-346.

70. J, L., Review on latest development in biodiesel production using carbon-bases Catalysts. Renewable and sustainable energy reveiws, 2014(546-564).
71. ชรรมรัตน์, ส., การผลิตวุ้นน้ำมะพร้าวและการแปรรูป. วารสารอาหาร, 2531. 4: p. 250-262.
72. A, M., Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. Journal of the Taiwan Institute of chemical engineers, 2012. 43(89-94).
73. M.L. Forestia, b., A. Vázquez, b, B. Bouryc, Applications of bacterial cellulose as precursor of carbon and composites with metal oxide, metal sulfide and metal nanoparticles: A review of recent advances. Carbohydrate Polymers, 2017. 157: p. 447–467.
74. Wan, C., et al., Fabrication of hydrophobic, electrically conductive and flame-resistant carbon aerogels by pyrolysis of regenerated cellulose aerogels. Carbohydrate Polymers, 2015. 118: p. 115-118.
75. Zhang, Z., et al., KOH etched graphite felt with improved wettability and activity for vanadium flow batteries. Electrochimica Acta, 2016. 218: p. 15-23.
76. Wan, Y.Z., et al., Mechanical, moisture absorption, and biodegradation behaviours of bacterial cellulose fibre-reinforced starch biocomposites. Composites Science and Technology, 2009. 69(7): p. 1212-1217.
77. Lv, Y., et al., A comprehensive study on KOH activation of ordered mesoporous carbons and their supercapacitor application. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(1): p. 93-99.
78. Lerdwitee, K., ADSORPTION OF CONGO RED FROM AQUEOUS SOLUTION BY ADSORBENT PREPARED FROM BACTERIAL CELLULOSE. Chulalongkorn University, 2015. Chemical Engineering.
79. Guedidi, H., et al., Removal of ionic liquids and ibuprofen by adsorption on a microporous activated carbon: Kinetics, isotherms, and pore sites. Arabian Journal of Chemistry, 2017.

80. Mitome, T., et al., Adsorption of indole on KOH-activated mesoporous carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013. 424: p. 89-95.
81. Wang, X., et al., Preparation of activated mesoporous carbons for electrosorption of ions from aqueous solutions. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. 20(22): p. 4602-4608.
82. Wang, B., et al., KOH-activated nitrogen doped porous carbon nanowires with superior performance in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2016. 190: p. 229-239.
83. Jin, J., et al., KOH activation of ordered mesoporous carbons prepared by a soft-templating method and their enhanced electrochemical properties. *Carbon*, 2010. 48(7): p. 1985-1989.
84. Deitz, L.F.G.a.V.R., HYSTERESIS IN THE PHYSICAL ADSORPTION OF NITROGEN ON BONE CHAR AND OTHER ADSORBENTS Research of the National Bureau of Standards, 1945. 35.
85. Cherifi, H., B. Fatiha, and H. Salah, Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. *Applied Surface Science*, 2013. 282: p. 52-59.
86. Saka, C., BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with $ZnCl_2$. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012. 95: p. 21-24.
87. Gao, Y., et al., Comparisons of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from *Enteromorpha prolifera* activated by $H_4P_2O_7$ and KOH. *Chemical Engineering Journal*, 2013. 232: p. 582-590.
88. Muniandy, L., et al., The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014. 197: p. 316-323.

89. Ji, Y., et al., Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation. *Applied Surface Science*, 2007. 254(2): p. 506-512.
90. Ceyhan, A.A., et al., Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and its adsorption of iodine. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013. 104: p. 378-383.
91. Kader, M.A., et al., Pyrolysis decomposition of tamarind seed for alternative fuel. *Bioresource Technology*, 2013. 149: p. 1-7.
92. Yang, L., et al., Reduction of [Fe(III)EDTA]⁻ catalyzed by activated carbon modified with KOH solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013. 19(3): p. 784-790.
93. Chen, Y., et al., On the preparation and characterization of activated carbon from mangosteen shell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011. 42(5): p. 837-842.
94. Dip, I., et al., A rapid and convenient oxidation of secondary alcohols. *Tetrahedron Letters*, 2017. 58(28): p. 2720-2722.
95. Fanning, P.E. and M.A. Vannice, A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon*, 1993. 31(5): p. 721-730.
96. Adelhelm, P. and P.E. de Jongh, The impact of carbon materials on the hydrogen storage properties of light metal hydrides. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. 21(8): p. 2417-2427.
97. Luz, A.P., et al., Graphitization of phenolic resins for carbon-based refractories. *Ceramics International*, 2017. 43(11): p. 8171-8182.
98. Tseng, R.-L., et al., Effects of micropore development on the physicochemical properties of KOH-activated carbons. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 2008. 39(1): p. 37-47.
99. Li, X.-f., et al., In situ preparation of K₂CO₃ supported Kraft lignin activated carbon as solid base catalyst for biodiesel production. *Fuel*, 2013. 113: p. 435-442.

100. Sumrit Mopoung, P.M., Wanwimon Palas and Sataporn Khumpai, Characterization and Properties of Activated Carbon Prepared from Tamarind Seeds by KOH Activation for Fe(III) Adsorption from Aqueous Solution. *The Scientific World Journal*, 2015. 2015.
101. Zu, Y., et al., Graphite oxide-supported CaO catalysts for transesterification of soybean oil with methanol. *Bioresource Technology*, 2011. 102(19): p. 8939-8944.
102. Deng, H., et al., Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K_2CO_3 activation. *Chemical Engineering Journal*, 2010. 163(3): p. 373-381.
103. Jiang, L., et al., Formation, fates and roles of catalytic precursors generated from the K_2CO_3 -carbon interactions in the K_2CO_3 -catalyzed CO_2 gasification of coal char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017. 124: p. 384-392.
104. Wang, J. and S. Kaskel, KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. 22(45): p. 23710-23725.
105. Baroutian, S., et al., Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil. *Fuel Processing Technology*, 2010. 91(11): p. 1378-1385.
106. Agarwal, M., et al., Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012. 43(1): p. 89-94.
107. Saswattecha, K., et al., Options to reduce environmental impacts of palm oil production in Thailand. *Journal of Cleaner Production*, 2016. 137: p. 370-393.
108. Lin, C.-Y. and C.-T. Tsai, Emulsification characteristics of three-phase emulsion of biodiesel-in nitromethane-in-diesel prepared by microwave irradiation. *Fuel*, 2015. 158: p. 50-56.
109. Bora, P., et al., Formulation of microemulsion based hybrid biofuel from waste cooking oil – A comparative study with biodiesel. *Journal of the Energy Institute*, 2016. 89(4): p. 560-568.

110. Kim, M., S.O. Salley, and K.Y.S. Ng, Transesterification of Glycerides Using a Heterogeneous Resin Catalyst Combined with a Homogeneous Catalyst. *Energy & Fuels*, 2008. 22(6): p. 3594-3599.
111. Jothiramalingam, R. and M.K. Wang, Review of Recent Developments in Solid Acid, Base, and Enzyme Catalysts (Heterogeneous) for Biodiesel Production via Transesterification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. 48(13): p. 6162-6172.
112. Yahya, N.Y., et al., Characterization and parametric study of mesoporous calcium titanate catalyst for transesterification of waste cooking oil into biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 2016. 129: p. 275-283.
113. Wan, H., et al., Heterogenization of ionic liquid based on mesoporous material as magnetically recyclable catalyst for biodiesel production. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015. 398: p. 127-132.
114. Zhang, Y., et al., Transesterification of glycerol trioleate catalyzed by basic ionic liquids immobilized on magnetic nanoparticles: Influence of pore diffusion effect. *Applied Catalysis A: General*, 2013. 453: p. 327-333.



ภาคผนวก

ภาคผนวก ก. ตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณเมทานอลที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน

1. การคำนวณหาความหนาแน่นของน้ำมันปาล์ม

นำน้ำมันปาล์มมา 20 ml ไปชั่งด้วยเครื่องชั่งแบบละเอียด พบว่ามีน้ำหนัก 8.801 กรัม

$$\text{จาก } D = \frac{M}{V}$$

โดยที่ M หมายถึง มวลของน้ำมันปาล์ม (g)

V หมายถึง ปริมาตรของน้ำมันปาล์ม (ml)

D หมายถึง ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์ม (g/ml)

$$\text{แทนค่า } D = \frac{8.801 \text{ g}}{10 \text{ ml}}$$

$$D = 0.8801 \text{ g/ml}$$

ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์มมีค่า 0.8801 g/ml

2. การคำนวณหาจำนวนโมลของไตรกลีเซอไรด์

$$\text{จาก } M = D \times V$$

โดยที่ M หมายถึง มวลของน้ำมันปาล์ม (g)

V หมายถึง ปริมาตรของน้ำมันปาล์ม (ml)

D หมายถึง ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์ม (g/ml)

$$\text{แทนค่า } M = (0.8801 \text{ g/ml}) \times (30\text{ml})$$

$$= 26.401 \text{ g oil}$$

มวลของน้ำมันปาล์ม 26.401 g oil

$$\text{จาก } \text{mol} = \frac{M}{M.W}$$

โดยที่ M หมายถึง มวลของน้ำมันปาล์ม (g)

M.W. หมายถึง มวลโมเลกุลน้ำมัน

mol หมายถึง จำนวนโมลของน้ำมันปาล์ม

$$\text{แทนค่า} \quad \text{mol} = \frac{26.401}{850.17} = 0.031 \text{ mol oil}$$

โมลของของน้ำมันปาล์ม 0.031 mol oil

3. การคำนวณหาปริมาตรของเมทานอล

จากอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลที่ใช้คือ 1:15 ดังนั้นเมื่อใช้น้ำมันปาล์ม 0.031 mol oil จะต้องใช้เมทานอล 0.465 mol

โดยที่ มวลโมเลกุลของเมทานอลมีค่า 32.04

ความหนาแน่นของเมทานอลมีค่า 0.79 g/ml

$$\text{จาก} \quad m = \text{mol} \times \text{M.W.}$$

โดยที่ M หมายถึง มวลเมทานอล (g)

M.W. หมายถึง มวลโมเลกุลเมทานอล

mol หมายถึง จำนวนโมลเมทานอล

$$\begin{aligned} \text{แทนค่า} \quad M &= 0.465 \text{ mol} \times 32 \\ &= 14.88 \text{ g oil เมทานอล} \end{aligned}$$

$$\text{จาก} \quad V = \frac{m}{D}$$

โดยที่ m หมายถึง มวลของเมทานอล (g)

V หมายถึง ปริมาตรของเมทานอล (ml)

D หมายถึง ความหนาแน่นของเมทานอล (g/ml)

$$\text{แทนค่า} \quad V = \frac{14.88}{0.79} = 18.83 \text{ ml เมทานอล}$$

4. ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

Base On น้ำมันปาล์ม 30 ml

โดยที่ มวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์ม 850.17 g/mol

น้ำมันปาล์ม 30 ml มีจำนวนโมล 0.031 mol oil

.ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 % เทียบโดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม

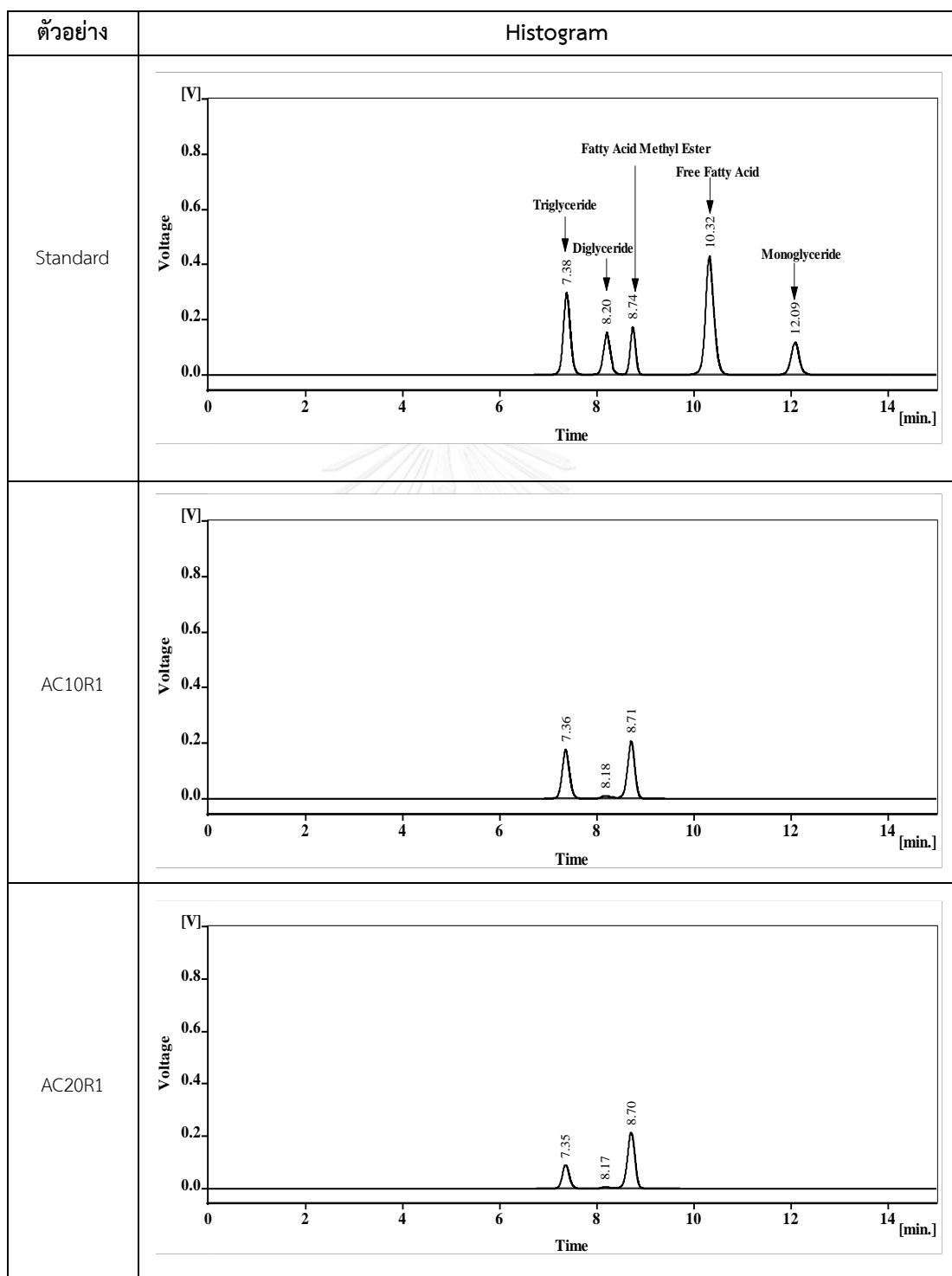
$$0.79 \text{ g catalyst} = 0.031 \text{ mol oil} \times \frac{850.17 \text{ g oil}}{\text{mol oil}} \times \frac{3 \text{ g catalyst}}{100 \text{ g oil}}$$

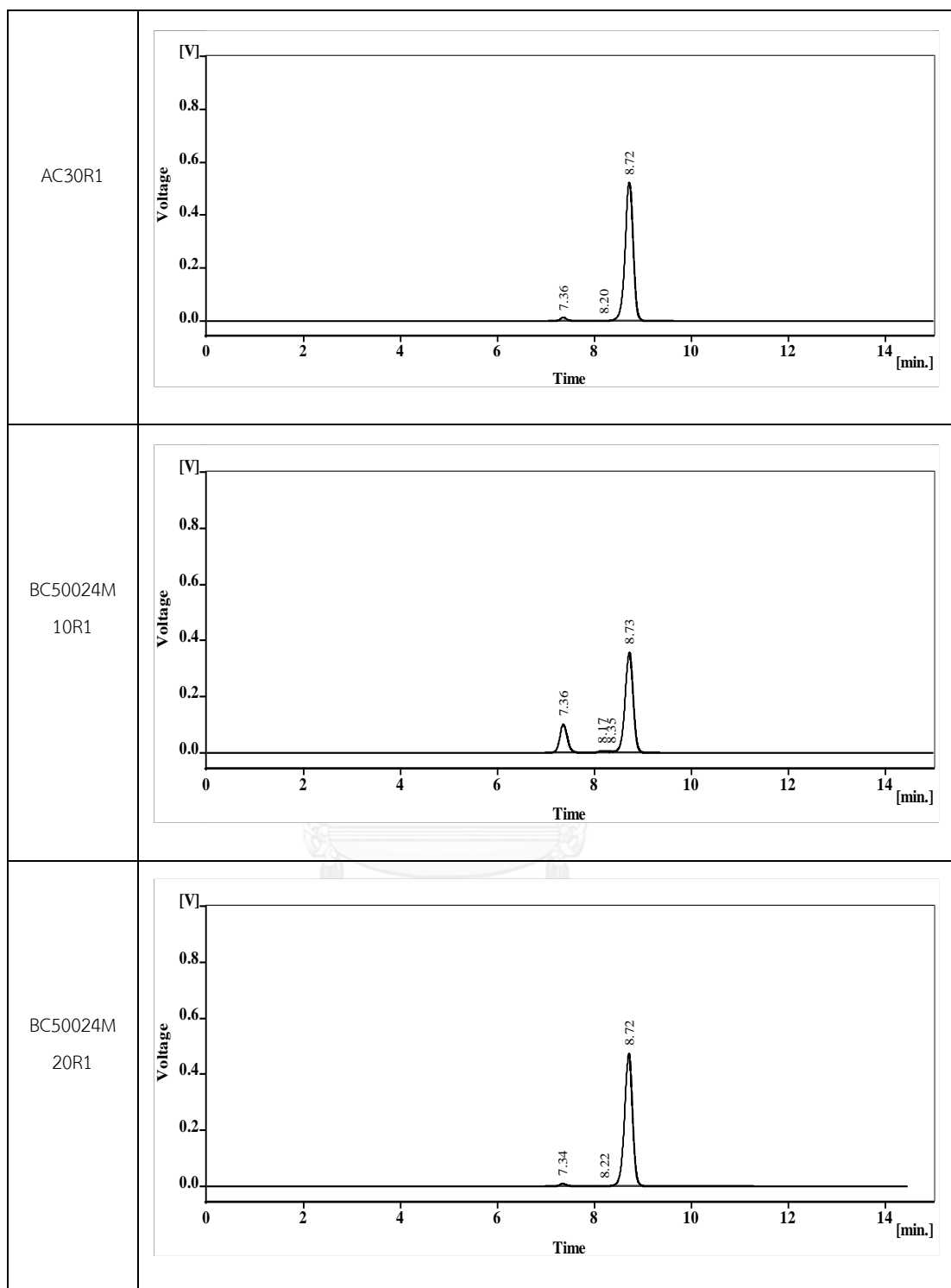
ดังนั้น ถ้าต้องการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 % เทียบโดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม และใช้น้ำมันปาล์ม 30 ml

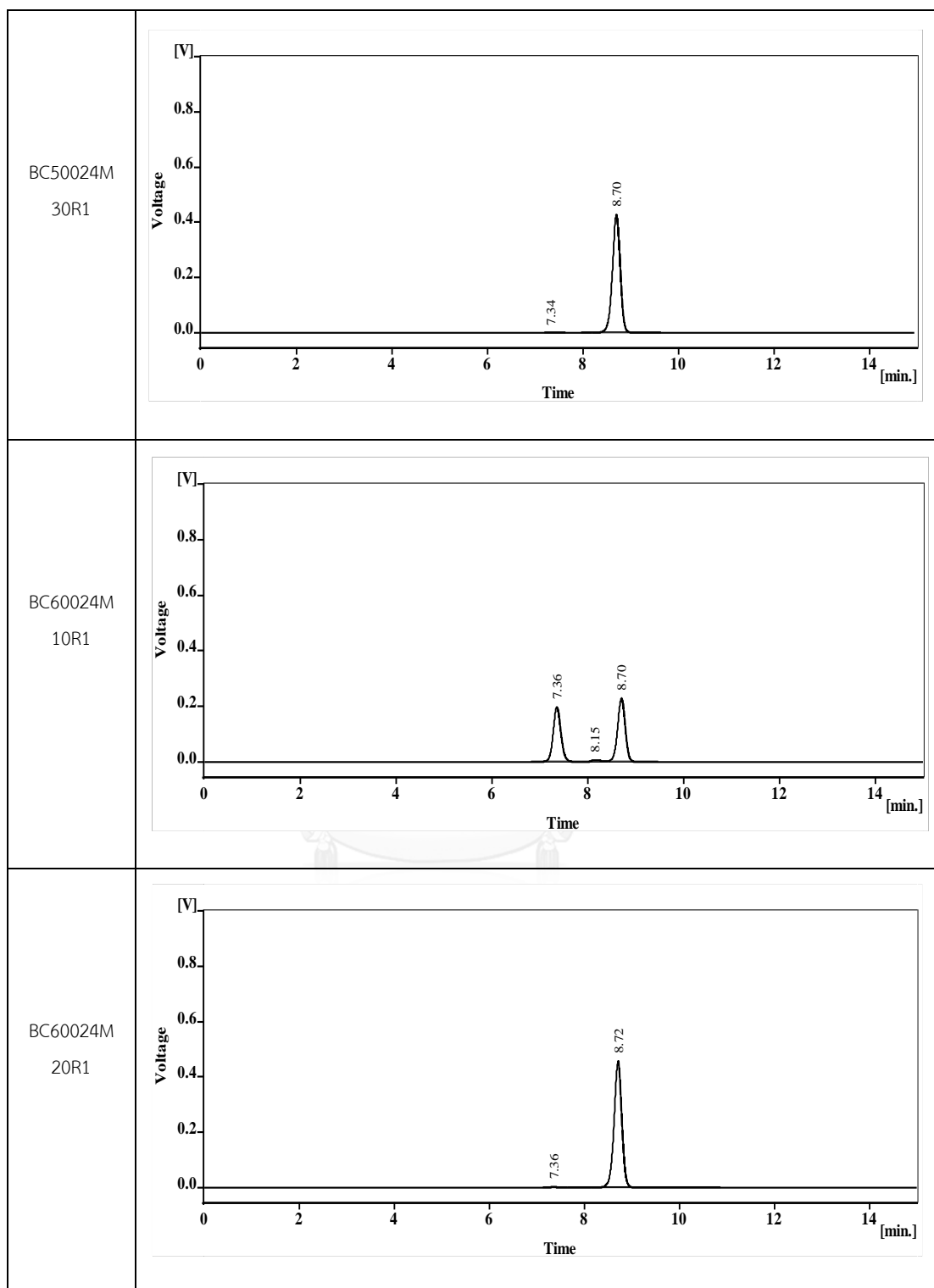
จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.79 g catalyst

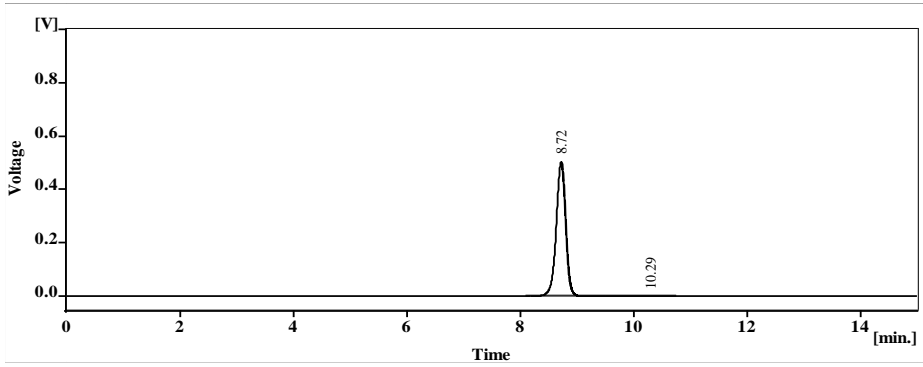

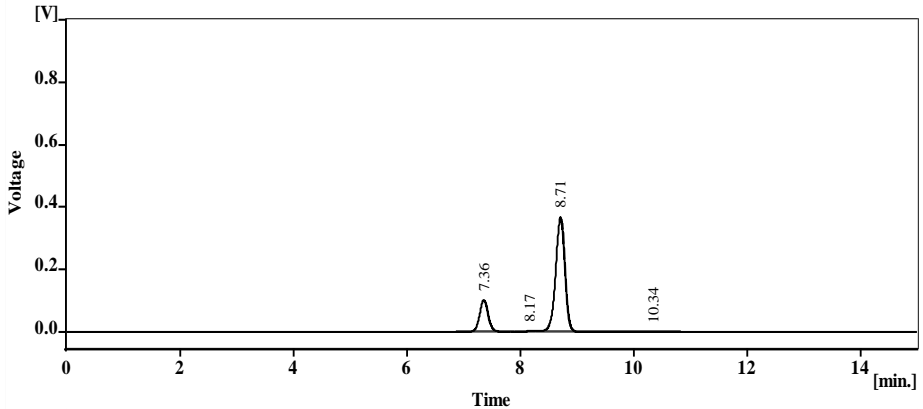
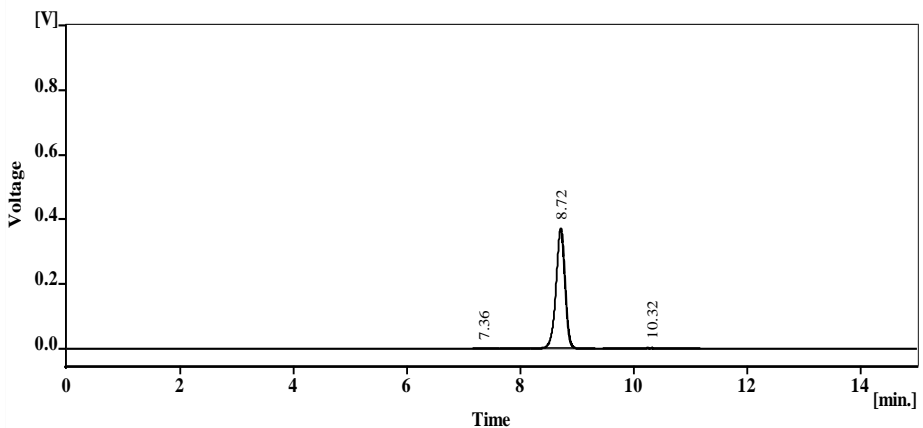
ภาคผนวก ข. HPLC Analysis

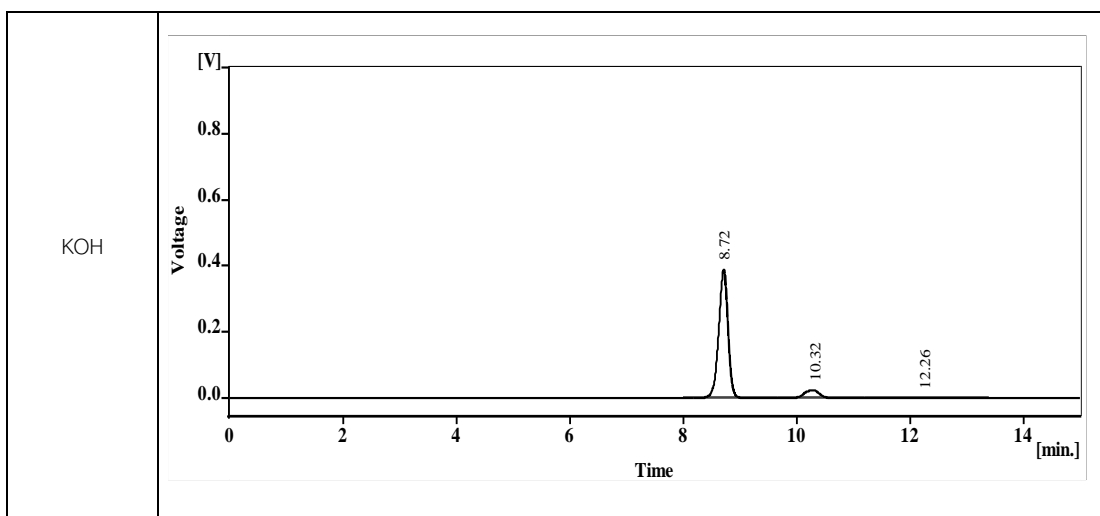
ตารางที่ 17 Histogram ที่ได้จากเครื่อง HPLC







| | |
|------------------|---|
| BC60024M 30R1 |  <p>Chromatogram showing Voltage [V] versus Time [min.] for BC60024M 30R1. The y-axis ranges from 0.0 to 0.8 V, and the x-axis ranges from 0 to 14 min. A single sharp peak is observed at 8.72 minutes. A small peak is labeled at 10.29 minutes.</p> |
| BC70024M 10R1 |  <p>Support คุณซับน้ำมันหมด ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ได้</p> |
| BC70024M 20R1 |  <p>Chromatogram showing Voltage [V] versus Time [min.] for BC70024M 20R1. The y-axis ranges from 0.0 to 0.8 V, and the x-axis ranges from 0 to 14 min. Three peaks are observed at retention times 7.36, 8.17, and 8.71 minutes. A small peak is labeled at 10.34 minutes.</p> |
| BC70024M 30R1 |  <p>Chromatogram showing Voltage [V] versus Time [min.] for BC70024M 30R1. The y-axis ranges from 0.0 to 0.8 V, and the x-axis ranges from 0 to 14 min. A single sharp peak is observed at 8.72 minutes. Small peaks are labeled at 7.36 and 10.32 minutes.</p> |



ตารางที่ 18 ค่าที่คำนวณได้จาก HPLC ใน Retention time ต่างๆ ของการทำปฏิกิริยาในรอบแรก

| Reten. Time [min] | | Area [mV.s] | Height [mV] | Area [%] | Height[%] |
|---------------------|------|-------------|-------------|----------|-----------|
| KOH | | | | | |
| 8.716 | FAME | 4344.93 | 389.557 | 90.2 | 94.3 |
| 10.32 | FFA | 452.717 | 23.173 | 9.4 | 5.6 |
| 12.26 | MGR | 16.683 | 0.374 | 0.3 | 0.1 |
| Total | | 4814.329 | 413.104 | 100 | 100 |
| AC10R1 | | | | | |
| 7.36 | TGR | 951.713 | 90.035 | 27.9 | 28.8 |
| 8.176 | DGR | 105.246 | 6.896 | 3.1 | 2.2 |
| 8.708 | FAME | 2350.736 | 215.579 | 69 | 69 |
| Total | | 3407.696 | 312.511 | 100 | 100 |
| AC20R1 | | | | | |
| 7.348 | TGR | 951.713 | 90.035 | 27.9 | 28.8 |
| 8.168 | DGR | 105.246 | 6.896 | 3.1 | 2.2 |
| 8.704 | FAME | 2350.736 | 215.579 | 69 | 69 |
| Total | | 3407.696 | 312.511 | 100 | 100 |
| AC30R1 | | | | | |
| 7.364 | TGR | 132.408 | 13.488 | 2.1 | 2.5 |
| 8.196 | DGR | 17.875 | 1.75 | 0.3 | 0.3 |
| 8.716 | FAME | 6009.66 | 523.335 | 97.6 | 97.2 |
| Total | | 6159.942 | 538.573 | 100 | 100 |
| BC50024M10R1 | | | | | |
| 7.364 | TGR | 1103.012 | 101.113 | 20.6 | 21.3 |
| 8.168 | DGR | 105.387 | 8.131 | 2 | 1.7 |
| 8.348 | | 25.343 | 5.525 | 0.5 | 1.2 |
| 8.728 | FAME | 4126.146 | 358.847 | 77 | 75.8 |
| Total | | 5359.887 | 473.616 | 100 | 100 |
| BC50024M20R1 | | | | | |
| 7.34 | TGR | 103.142 | 9.466 | 1.9 | 2 |
| 8.22 | DGR | 14.497 | 1.349 | 0.3 | 0.3 |
| 8.716 | FAME | 5374.689 | 474.444 | 97.9 | 97.8 |
| Total | | 5492.327 | 485.259 | 100 | 100 |

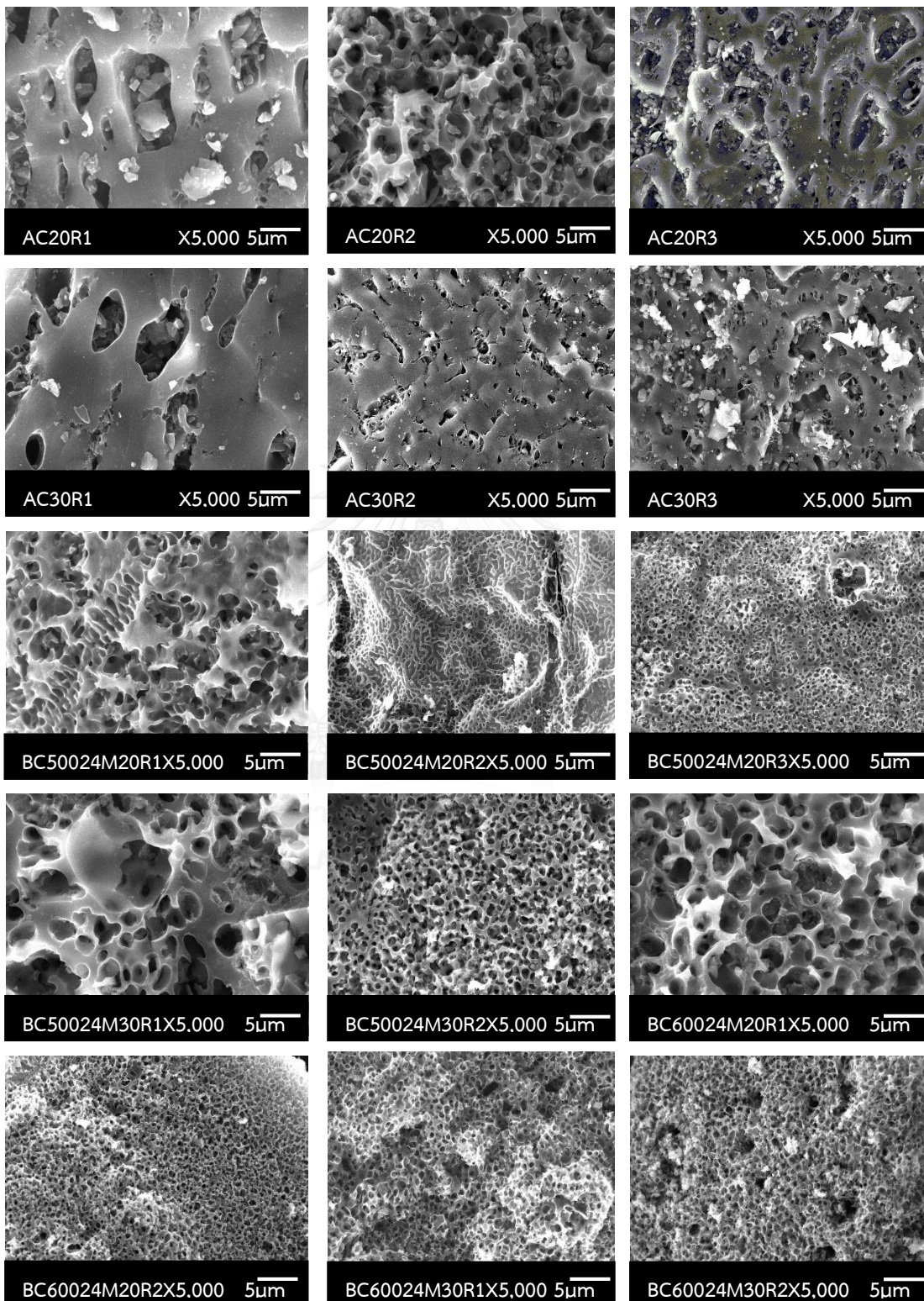
| Reten. Time [min] | | Area [mV.s] | Height [mV] | Area [%] | Height[%] |
|---------------------|------|-------------|-------------|----------|-----------|
| BC50024M30R1 | | | | | |
| 7.336 | TGR | 4.07 | 0.378 | 0.1 | 0.1 |
| 8.704 | FAME | 4783.102 | 426.855 | 99.9 | 99.9 |
| Total | | 4787.173 | 427.234 | 100 | 100 |
| BC60024M10R1 | | | | | |
| 7.356 | TGR | 2199.272 | 198.71 | 45.3 | 45.5 |
| 8.148 | DGR | 131.221 | 7.953 | 2.7 | 1.8 |
| 8.704 | FAME | 2519.337 | 229.729 | 51.9 | 52.6 |
| Total | | 4849.83 | 436.393 | 100 | 100 |
| BC60024M20R1 | | | | | |
| 7.36 | TGR | 27.786 | 2.584 | 0.5 | 0.6 |
| 8.716 | FAME | 5117.172 | 458.494 | 99.5 | 99.4 |
| Total | | 5144.958 | 461.078 | 100 | 100 |
| BC60024M30R1 | | | | | |
| 8.724 | FAME | 5716.069 | 503.031 | 99.8 | 99.9 |
| 10.292 | FFA | 12.766 | 0.507 | 0.2 | 0.1 |
| Total | | 5728.834 | 503.538 | 100 | 100 |
| BC70024M10 | | | | | |
| BC70024M20R1 | | | | | |
| 7.36 | TGR | 1082.523 | 103.024 | 20.6 | 21.8 |
| 8.172 | DGR | 29.143 | 2.495 | 0.6 | 0.5 |
| 8.712 | FAME | 4128.39 | 367.451 | 78.6 | 77.6 |
| 10.34 | FFA | 10.287 | 0.382 | 0.2 | 0.1 |
| Total | | 5250.342 | 473.353 | 100 | 100 |
| BC70024M30R1 | | | | | |
| 7.364 | TGR | 10.649 | 1.065 | 0.3 | 0.3 |
| 8.716 | FAME | 4047.171 | 373.564 | 98.7 | 99.2 |
| 10.324 | FFA | 42.909 | 2.089 | 1 | 0.6 |
| Total | | 4100.728 | 376.719 | 100 | 100 |

ตารางที่ 19 ค่าที่คำนวณได้จาก HPLC ใน Retention time ต่างๆ ของการทำปฏิกิริยาในรอบที่ 2 และ รอบที่ 3

| Reten. Time [min] | | Area [mV.s] | Height [mV] | Area [%] | Height[%] |
|---------------------|------|-------------|-------------|----------|-----------|
| AC20R2 | | | | | |
| 7.36 | TGR | 4585.423 | 388.976 | 96 | 96.4 |
| 8.204 | DGR | 124.787 | 7.643 | 2.6 | 1.9 |
| 8.72 | FAME | 67.773 | 6.716 | 1.4 | 1.7 |
| Total | | 4777.983 | 403.335 | 100 | 100 |
| AC20R3 | | | | | |
| 7.352 | TGR | 3771.88 | 331.062 | 97.1 | 98 |
| 8.144 | DGR | 111.042 | 6.865 | 2.9 | 2 |
| Total | | 3882.922 | 337.928 | 100 | 100 |
| AC30R2 | | | | | |
| 7.356 | TGR | 888.601 | 82.799 | 30.5 | 31.3 |
| 8.156 | DGR | 81.224 | 5.308 | 2.8 | 2 |
| 8.704 | FAME | 1930.459 | 175.849 | 66.2 | 66.5 |
| 12.044 | MGR | 16.656 | 0.353 | 0.6 | 0.1 |
| Total | | 2916.94 | 264.308 | 100 | 100 |
| AC30R3 | | | | | |
| 7.356 | TGR | 4946.02 | 433.878 | 97.1 | 97.9 |
| 8.16 | DGR | 146.898 | 9.478 | 2.9 | 2.1 |
| Total | | 5092.919 | 443.356 | 100 | 100 |
| BC50024M20R2 | | | | | |
| 7.352 | TGR | 2655.328 | 236.352 | 67.3 | 67.3 |
| 8.14 | DGR | 131.759 | 8.272 | 3.3 | 2.4 |
| 8.7 | FAME | 1156.617 | 106.729 | 29.3 | 30.4 |
| Total | | 3943.705 | 351.353 | 100 | 100 |
| BC50024M20R3 | | | | | |
| 7.34 | TGR | 4485.049 | 391.532 | 97 | 97.8 |
| 8.14 | DGR | 140.2 | 8.749 | 3 | 2.2 |
| Total | | 4625.249 | 400.281 | 100 | 100 |
| BC50024M30R2 | | | | | |
| 7.356 | TGR | 3758.493 | 331.986 | 97 | 98 |
| 8.148 | DGR | 115.97 | 6.942 | 3 | 2 |
| Total | | 3874.463 | 338.928 | 100 | 100 |

| Reten. Time [min] | | Area [mV.s] | Height [mV] | Area [%] | Height[%] |
|---------------------|------|-------------|-------------|----------|-----------|
| BC50024M30R3 | | | | | |
| 7.352 | TGR | 3669.073 | 317.967 | 97.1 | 97.9 |
| 8.156 | DGR | 109.547 | 6.711 | 2.9 | 2.1 |
| Total | | 3778.62 | 324.678 | 100 | 100 |
| BC60024M20R2 | | | | | |
| 7.356 | TGR | 4614.429 | 403.003 | 96.9 | 97.7 |
| 8.16 | DGR | 138.654 | 8.723 | 2.9 | 2.1 |
| 8.692 | FAME | 9.68 | 0.945 | 0.2 | 0.2 |
| Total | | 4762.763 | 412.671 | 100 | 100 |
| BC60024M20R3 | | | | | |
| 7.348 | TGR | 3945.584 | 334.741 | 97.1 | 97.9 |
| 8.16 | DGR | 115.778 | 7.17 | 2.9 | 2.1 |
| Total | | 4061.362 | 341.911 | 100 | 100 |
| BC60024M30R2 | | | | | |
| 7.352 | TGR | 2664.406 | 234.765 | 89.4 | 89.2 |
| 8.152 | DGR | 98.331 | 5.971 | 3.3 | 2.3 |
| 8.692 | FAME | 218.013 | 22.588 | 7.3 | 8.6 |
| Total | | 2980.751 | 263.324 | 100 | 100 |
| BC60024M30R3 | | | | | |
| 7.36 | TGR | 4001.629 | 347.309 | 96.9 | 97.8 |
| 8.168 | DGR | 127.95 | 7.803 | 3.1 | 2.2 |
| Total | | 4129.579 | 355.112 | 100 | 100 |
| น้ำมันปาล์ม | | | | | |
| 7.352 | TGR | 3672.459 | 322.611 | 96.3 | 97.6 |
| 8.16 | DGR | 141.358 | 7.964 | 3.7 | 2.4 |
| Total | | 3813.817 | 330.576 | 100 | 100 |
| BC70024M10 | | | | | |
| 7.348 | TGR | 2666.626 | 241.678 | 71.1 | 71.5 |
| 8.152 | DGR | 118.141 | 7.006 | 3.2 | 2.1 |
| 8.688 | FAME | 963.692 | 89.416 | 25.7 | 26.4 |
| Total | | 3748.459 | 338.1 | 100 | 100 |

ภาคผนวก ค. ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน



รูปที่ 70 ภาพถ่าย SEM ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายชินวรานนท์ บุญเกตุ เกิดเมื่อวันที่ 10 มีนาคม พ.ศ. 2534 ในจังหวัดนครสวรรค์ จบการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนสตรีนครสวรรค์ เมื่อปี พ.ศ. 2549 และสำเร็จการศึกษาในระดับอุดมศึกษาได้รับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ในปี พ.ศ. 2555 จากนั้นได้เข้ารับการศึกษาคณะวิศวกรรมศาสตร์ ในเวลาอนกราชการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ. 2556

บทความที่ได้รับการตีพิมพ์

"Activated carbons from bacterial cellulose by chemical activation with potassium hydroxide". The International Conference on Science and Technology (TICST 2015). Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thailand. November 4-6, 2015



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY