



รายงานโครงการวิจัย

การสังเคราะห์หมอนอกลิเซอไรด์แบบเลือกสรรจากกรดไขมันปาล์ม

ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด

Selective synthesis of monoglycerides from palm fatty acid
distillate using acidic carbon catalysts

โดย

นายณัฐภัทร เทียนสุวรรณ 583 29250 23

นางสาวอรวิร์ จำปาแดง 583 29804 23

อาจารย์ที่ปรึกษา

รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ปีการศึกษา 2561

ภาคศึกษาระดับปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของโครงการงานทางวิชาการที่ส่งผ่านทางคณะที่สังกัด

The abstract and full text of senior projects in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)

are the senior project authors' files submitted through the faculty.



โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

เรื่อง

การสังเคราะห์หมอนอกลิเซอไรด์แบบเลือกสรรจากกรดไขมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด
Selective synthesis of monoglycerides from palm fatty acid distillate using acidic
carbon catalysts

โดย

นายณัฐภัทร	เทียนสุวรรณ	รหัสสนិត	583 29250 23
นางสาวอรวิร์	จำปาแดง	รหัสสนិត	583 29804 23

อาจารย์ที่ปรึกษา

รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของวิชา 2306499 Senior Project
ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2561

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรด์แบบเลือกสรรจากกรดไขมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา
คาร์บอนชนิดกรด

ชื่อนิติผู้ทำโครงการ นายณัฐภัทร เทียนสุวรรณ
นางสาวอรวิรี จำปาแดง

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2561

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมคาร์บอนชนิดกรดจากถ่าน
กะลามะพร้าวสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในการสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรด์ผ่านปฏิกิริยา
เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate, PFAD) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ
แบตช์ ชั้นแรก ปรับสภาพพื้นผิวของถ่านกะลามะพร้าวที่ได้รับอนุเคราะห์จากบริษัท นอร์ทเทิร์น รีนิวเอเบิล
เอเนอร์จี้ จำกัด ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารละลายกรดฟอร์มิกร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
ที่ความเข้มข้นต่างๆ จากนั้นตัดแปรพื้นผิวของถ่านที่ได้ให้มีหมู่กรดซัลโฟนิก (-SO₃H) ด้วยกรรมวิธีซัลโฟเนชัน
(sulfonation method) โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (H₂SO₄) 10 โมลาร์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน
จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด การศึกษาลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวใช้
เทคนิค Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR), CHNS analysis และ acid-base back titration
พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การปรับสภาพพื้นผิวของถ่านกะลามะพร้าวด้วย
สารละลายกรดฟอร์มิกร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส
เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และการทำซัลโฟเนชันที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (STC-SO₃H-5) โดย
มีปริมาณซัลเฟอร์ 0.28 มิลลิโมลต่อกรัม และปริมาณตำแหน่งกรด 3.49 มิลลิโมลต่อกรัม จากการศึกษา
ประสิทธิภาพของ STC-SO₃H-5 ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD (อัตราส่วนโดยโมลของ
กลีเซอรอล: PFAD = 2: 1) โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt.% อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา
3 ชั่วโมง พบว่า การเปลี่ยนของ PFAD และการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ เท่ากับ 35.3 และ 99.9%
ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา AC-SO₃H ที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่จำเพาะสูง
นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา STC-SO₃H-5 ที่เตรียมขึ้นยังมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่สูง
กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเรซินเกรดการค้า Amberlyst®15

คำสำคัญ: มอนอกลิเซอไรด์, ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด, กรดไขมันปาล์ม, คาร์บอนชนิดกรด

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิติ ณัฐภัทร เทียนสุวรรณ

สาขาวิชา เคมีวิศวกรรม

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

Title Selective synthesis of monoglycerides from palm fatty acid distillate using acidic carbon catalysts

Student name Mr. Nuttapat Thiensuwan
Ms. Orawee Champadang

Advisor Assoc. Prof. Dr. Chawalit Ngamcharussrivichai

**Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Academic Year 2018**

ABSTRACT

The purpose of this study is to optimize the conditions for preparing acidic carbons from coconut shell charcoal, which were used as heterogeneous catalysts in synthesis of monoglycerides via esterification of glycerol and palm fatty acid distillate (PFAD) in a batch reactor. In the first step, the charcoal obtained from Northern Renewable Energy Co., Ltd. was pretreated by oxidation with an aqueous solution of formic acid and hydrogen peroxide. Then, the surface-treated carbon was chemically modified to obtain the sulfonic acid ($-\text{SO}_3\text{H}$)-containing heterogeneous catalysts by sulfonation method using 10 M sulfuric acid for 3 h of different temperatures. The physicochemical properties of catalysts were analyzed by Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR), CHNS analysis, acid-base back titration. The suitable catalyst (STC- SO_3H -5) was obtained by pretreatment of charcoal with 0.15 M formic acid and hydrogen peroxide solution at 50°C for 3 h and sulfonation at 120°C for 3 h. The STC- SO_3H -5 catalyst had the total sulfur content of 0.28 mmol/g and the total acidity of 3.49 mmol/g. From the esterification of glycerol and PFAD (a 2:1 glycerol:PFAD molar ratio) over STC- SO_3H -5 using 5 wt.% catalyst loading, 120°C and 3 h, the conversion of fatty acids and the selectivity of monoglycerides were 35.3 and 99.9%, respectively. The results obtained were comparable to AC- SO_3H , prepared from a high surface area activated carbon. Moreover, STC- SO_3H -5 showed superior performance to the commercial resin Amberlyst[®]15 catalyst.

Keywords: Monoglycerides, Heterogeneous acid catalyst, Palm fatty acid distillate, Acidic carbon

Department of Chemical Technology

Student's signature

Nuttapat Thiensuwan

Major: Chemical Engineering

Advisor's signature

Chawalit Ngamcharussrivichai

กิตติกรรมประกาศ

โครงการศึกษาเรื่อง “การสังเคราะห์ฮอร์โมนกลีเซอไรด์แบบเลือกสรรจากกรดไขมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด” สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความกรุณาและความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่าย

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้คำปรึกษา ให้ความรู้ คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ ด้วยดีมาตลอด

ขอขอบพระคุณพี่ที่กำลังศึกษาในระดับปริญญาโทและปริญญาเอก ซึ่งมีรองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต เป็นที่ปรึกษา ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำและคอยช่วยตลอดการทำโครงการในห้องปฏิบัติการ Extraction

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ช่างเทคนิค และบุคลากรทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ทุกคนในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ จนกระทั่งงานสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง และผู้อยู่เบื้องหลัง ที่คอยดูแล ให้กำลังใจในการทำโครงการชิ้นนี้มาโดยตลอดจนกระทั่งสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ข
ABSTRACT	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.4 วิธีการดำเนินงาน	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 มอนอกลิเซอไรด์ (Monoglycerides).....	4
2.2 กลีเซอรอล (Glycerol)	5
2.3 กรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate, PFAD)	5
2.4 การสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรด์.....	7
2.4.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	7
2.4.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	10
2.4.3 กระบวนการผลิตมอนอกลิเซอไรด์ในอุตสาหกรรม	10
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	11
2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst).....	11
2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst).....	12
2.6 คาร์บอนกัมมันต์.....	12
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด	13
2.7.1 การเตรียมคาร์บอนชนิดกรดขั้นตอนเดียว (One-step synthesis of acidic carbon)	14
2.7.2 การเตรียมคาร์บอนชนิดกรดสองขั้นตอน (Two-step synthesis of acidic carbon).....	15
2.8 กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์	16
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	17
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	18

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	18
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวถ่านกะลามะพร้าว	18
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมคาร์บอนชนิดกรด.....	18
3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	18
3.1.4 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	18
3.2 เครื่องมือวิเคราะห์ วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	19
3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	19
3.2.1.1 การปรับสภาพพื้นผิวถ่านกะลามะพร้าว	19
3.2.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด.....	19
3.2.1.3 การเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	20
3.2.2 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	20
3.2.2.1 Fourier transform-infrared spectrometer: FTIR	20
3.2.2.2 CHNS/O analyzer	21
3.2.2.3 Gas chromatograph: GC.....	22
3.3 วิธีการดำเนินการทดลอง.....	23
3.3.1 การเตรียมถ่านกะลามะพร้าว.....	23
3.3.2 การปรับสภาพพื้นผิวของถ่านกะลามะพร้าว.....	23
3.3.3 การเตรียมคาร์บอนชนิดกรด.....	24
3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของถ่านและตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด.....	24
3.3.4.1 FTIR.....	24
3.3.4.2 CHNS/O analysis.....	25
3.3.4.3 Acid-base back titration	25
3.3.5 เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD	25
3.3.6 การวิเคราะห์หาการเปลี่ยนของกรดไขมันและผลได้ของมอนอกลิเซอไรด์	26
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	27
4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของถ่านกะลามะพร้าวที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว (STC).....	27
4.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR.....	27
4.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมคาร์บอนชนิดกรดที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว (STC-SO ₃ H).....	29
4.2.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR.....	29
4.2.2 การวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ด้วยเทคนิค CHNS	30
4.2.3 การวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งกรดโดยใช้เทคนิค acid-base back titration	31

4.3	ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD	32
4.3.1	ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	32
4.3.2	ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	33
4.3.3	ผลของเวลาต่อการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	35
บทที่ 5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	40
5.1	สรุปผลการทดลอง	40
5.2	ข้อเสนอแนะ	41
	เอกสารอ้างอิง	42
	ภาคผนวก.....	45
	ภาคผนวก ก การคำนวณที่เกี่ยวข้องกับลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด.....	46
	1. การคำนวณหาปริมาณสารที่ใช้ในขั้นตอนการปรับสภาพพื้นผิว (Pretreatment).....	46
	2. การคำนวณหาปริมาณตำแหน่งกรดด้วยการไทเทรตย้อนกลับ (Back titration).....	47
	ภาคผนวก ข การสร้างกราฟสอบเทียบ (Calibration curve).....	48
	ภาคผนวก ค โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์	50
	ภาคผนวก ง การคำนวณการเปลี่ยนของกรดไขมันปาล์มและการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	51
	1. การคำนวณการเปลี่ยนของกรดไขมันปาล์ม (PFAD conversion).....	51
	2. การคำนวณการเลือกสรรของมอนอกลิเซอไรด์ (Monoglycerides selectivity).....	52

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของ PFAD	5
ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบกรดไขมันอิสระของ PFAD	6
ตารางที่ 3.1 สรุปลักษณะที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวถ่านคัดขนาด	23
ตารางที่ 3.2 สรุปลักษณะที่ใช้ในการทำซัลโฟเนชัน	24
ตารางที่ 3.3 ภาวะที่ใช้วิเคราะห์ตัวอย่างของเครื่อง CHNS/O	25
ตารางที่ 3.4 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟสำหรับการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	26
ตารางที่ 4.1 ปริมาณซัลเฟอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมขึ้นที่ภาวะต่าง ๆ	30
ตารางที่ 4.2 ปริมาณซัลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมขึ้นที่ภาวะต่าง ๆ	31
ตารางที่ 4.3 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันปาล์มและการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD	32

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของมอนอกลิเซอไรด์	4
รูปที่ 2.2 ลักษณะของสารลดแรงตึงผิว (surfactant)	5
รูปที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของกลีเซอรอล	5
รูปที่ 2.4 แสดงกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มด้วยวิธีกายภาพ	6
รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและกรดไขมัน	8
รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการโปรโตเนชัน (protonation)	8
รูปที่ 2.7 โครงสร้างเรโซแนนซ์ (resonance) ของคาร์โบแคทไอออน	8
รูปที่ 2.8 ขั้นตอนการกำหนดปฏิกิริยา (rate determining step)	9
รูปที่ 2.9 การจัดเรียงตัวใหม่ของโปรตอน (proton transfer)	9
รูปที่ 2.10 การกำจัดโปรตอนออกจากโมเลกุล (deprotonation)	9
รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน	10
รูปที่ 2.12 กระบวนการทำให้มอนอกลิเซอไรด์มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น	11
รูปที่ 2.13 การดูดซับของถ่านกัมมันต์	12
รูปที่ 2.14 โครงสร้างโมเลกุลของคาร์บอนชนิดกรด	13
รูปที่ 2.15 ขั้นตอนการผลิตคาร์บอนชนิดกรดผ่านกระบวนการหนึ่งขั้นตอน	14
รูปที่ 2.16 ขั้นตอนการผลิตคาร์บอนชนิดกรดผ่านกระบวนการสองขั้นตอน	15
รูปที่ 2.17 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทวิวิธพันธุ์	16
รูปที่ 3.1 Fourier transform infrared spectrometer: FTIR ยี่ห้อ Thermo Fisher รุ่น Nicolet iS5	20
รูปที่ 3.2 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ (CHNS analyzer) ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น EA2400 Series II	21
รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Agilent รุ่น 7890A	22
รูปที่ 3.4 โปรแกรมการให้ความร้อนในเตาอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของ PFAD และผลได้ของมอนอกลิเซอไรด์	26
รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FTIR ของถ่านกะลามะพร้าวที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว ซึ่งประกอบด้วย (a) ถ่านกะลามะพร้าวคัดขนาด, (b) STC-A, (c) STC-B และ (d) STC-C	27
รูปที่ 4.2 สเปกตรัม FTIR ของ (a) STC-C และ (b) STC-SO ₃ H-5	29
รูปที่ 4.3 (a) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ PFAD และ (b) ร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ PFAD = 2 ต่อ 1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5 wt.% ของปริมาณ PFAD; ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา = 3 ชั่วโมง	34

- รูปที่ 4.4 ลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง โดยมีอุณหภูมิที่ปฏิกิริยา (a) 120 องศาเซลเซียส (b) 140 องศาเซลเซียส (c) 160 องศาเซลเซียส (d) 180 องศาเซลเซียส 34
- รูปที่ 4.5 (a) ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และ (b) ร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ PFAD = 2 ต่อ 1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา[®]Amberlyst 15 = 5 wt.% ของปริมาณ PFAD; อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 120 องศาเซลเซียส 35
- รูปที่ 4.6 (a) ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และ (b) ร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ PFAD = 2 ต่อ 1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5 wt.% ของปริมาณ PFAD; อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 120 องศาเซลเซียส 36
- รูปที่ 4.7 (a) ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และ (b) ร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ PFAD = 2 ต่อ 1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5 wt.% ของปริมาณ PFAD; อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 140 องศาเซลเซียส 37
- รูปที่ 4.8 (a) ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และ (b) ร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ PFAD = 2 ต่อ 1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5 wt.% ของปริมาณ PFAD; อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 160 องศาเซลเซียส 38
- รูปที่ 4.9 (a) ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และ (b) ร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ PFAD = 2 ต่อ 1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5 wt.% ของปริมาณ PFAD; อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส 37
- รูปที่ ข.1 กราฟสอบเทียบของกรดไขมันปาล์ม (PFAD) 48
- รูปที่ ข.2 กราฟสอบเทียบของมอนอกลิเซอไรด์ 48
- รูปที่ ข.3 กราฟสอบเทียบของไดกลีเซอไรด์ 49
- รูปที่ ข.4 กราฟสอบเทียบของไตรกลีเซอไรด์ 49
- รูปที่ ค.1 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและกรดไขมันปาล์ม 50

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ไบโอดีเซล (biodiesel) หรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl esters, FAME) มีสมบัติทางเชื้อเพลิง หล่อดีและลดการเกิดเขม่าดำและฝุ่นละอองจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ไบโอดีเซลจึงถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อลดการใช้หรือแทนที่น้ำมันดีเซลที่ผลิตจากปิโตรเลียมในประเทศไทย น้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบหลักที่สำคัญในการผลิตไบโอดีเซล เป็นผลให้ปาล์มน้ำมันจึงกลายเป็นพืชเศรษฐกิจของประเทศไทย และประเทศไทยยังมีการนำน้ำมันปาล์มไปใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ และนิยมใช้มากในอุตสาหกรรมอาหารหลากหลายชนิด เป็นผลให้ราคาน้ำมันปาล์มดิบมีการเปลี่ยนแปลงสูงจากการนำไปใช้เป็นวัตถุดิบมากขึ้นซึ่งส่งผลต่อต้นทุนและความคุ้มค่าในการผลิตไบโอดีเซล [1] ดังนั้นการเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์พลอยได้หรือผลิตภัณฑ์เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซลเป็นอีกแนวทางที่เหมาะสมที่จะทำให้อุตสาหกรรมไบโอดีเซลสามารถดำเนินการผลิตได้ต่อเนื่องในอนาคต

กลีเซอรอล (glycerol) เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ทางหนึ่งที่มาจากระบวนการการผลิตไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน กลีเซอรอลเป็นสารประกอบที่มีหมู่แอลกอฮอล์เป็นองค์ประกอบ เกิดปฏิกิริยาได้หลากหลายในภาวะปกติและไม่รุนแรง [2] และเป็นเหมาะสำหรับนำมาเป็นสารตั้งต้นชีวภาพในการผลิตเคมีภัณฑ์หลายชนิด [3] เช่น อุตสาหกรรมอาหาร ยา เครื่องสำอาง เชื้อเพลิงและสารหล่อลื่น ในปัจจุบัน กลีเซอรอลดิบ (crude glycerol) ที่ได้จากระบวนการผลิตไบโอดีเซลสามารถขายเป็นเชื้อเพลิงคลายน้ำมันเตาในราคา 4 – 10 บาทต่อกิโลกรัม และสามารถเพิ่มมูลค่าโดยการการกลั่นภายใต้สุญญากาศทำให้กลีเซอรอลมีความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 99.5 เพื่อจำหน่ายเป็นเกรดทางการค้าที่มีราคาสูงขึ้น ประมาณ 27 – 40 บาทต่อกิโลกรัม [4] อย่างไรก็ตามกำลังการผลิตไบโอดีเซลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในอนาคตอย่างมาก ทำให้ปริมาณกรีเซอรอลดิบซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้สูงขึ้นอย่างมากพร้อมกัน ส่งผลต่อราคากลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลที่ผ่านการเพิ่มมูลค่ามีแนวโน้มลดลง [5] เนื่องจากความต้องการขายและปริมาณสำรองที่สูงขึ้น การเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลด้วยการเปลี่ยนเป็นสารเคมีมูลค่าเพิ่มจึงเป็นประเด็นที่น่าสนใจต่อการศึกษา

มอนอกลิเซอไรด์ (monoglycerides) เป็นอนุพันธ์ของกลีเซอไรด์ที่สามารถสังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันหรือทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เนื่องจากมอนอกลิเซอไรด์ประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำซึ่งเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group, -OH) จำนวน 2 หมู่ และส่วนที่ไม่ชอบน้ำซึ่งเป็นสายไฮโดรคาร์บอน มอนอกลิเซอไรด์ส่วนใหญ่จึงถูกใช้เป็นอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) ในอาหาร และยังใช้ในอุตสาหกรรมยา ผลิตภัณฑ์บำรุงผิว เครื่องสำอาง สารซักฟอก น้ำยาปรับผ้านุ่ม ตัวทำละลาย และสารหล่อลื่น [4]

ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลและกรดไขมัน (fatty acids) จึงเป็นแนวทางหนึ่งในการสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรด์ แต่ในอุตสาหกรรมการผลิตมอนอกลิเซอไรด์ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนและทำงานแบบแบตช์

ซึ่งมีข้อเสียคือผลิตภัณฑ์ที่ได้มีส่วนผสมของไตรกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ดังนั้นจึงต้องผ่านกระบวนการกลั่นเพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ ($\geq 90\%$) ซึ่งเป็นขั้นตอนที่เพิ่มต้นทุนในการผลิต โดยมอนอกลิเซอไรด์ที่มีความบริสุทธิ์ 98% มีราคาจำหน่ายประมาณ 50 – 70 บาทต่อกิโลกรัม [4]

โครงการนี้จึงมุ่งเน้นที่จะเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการอุตสาหกรรมไบโอดีเซล และน้ำมันปาล์มโดยการหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรด์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (esterification) ของกลีเซอรอล (glycerol) และกรดไขมันปาล์ม (palm fatty acids distillate, PFAD) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด (acidic carbon) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (batch reactor) ให้มีความบริสุทธิ์และความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด มีข้อดีคือสามารถผลิตจากวัตถุดิบชีวมวลที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม การเตรียมไม่ยุ่งยาก ต้นทุนต่ำ และมีสภาพไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) จึงน่าจะช่วยลดการสะสมของกลีเซอรอลและน้ำบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ทำให้สมดุลของปฏิกิริยาไปข้างหน้าเพื่อเพิ่มการเปลี่ยนของกรดไขมัน

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมคาร์บอนชนิดกรดจากถ่านกะลามะพร้าวผ่านการปรับสภาพพื้นผิวและการทำซัลโฟเนชัน
2. ศึกษาการสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรด์แบบเลือกสรรผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์โดยใช้คาร์บอนชนิดกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดและภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรด์แบบเลือกสรรผ่านเอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

1.4 วิธีการดำเนินงาน

1. ค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลจากเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาการปรับสภาพพื้นผิวของถ่านกะลามะพร้าว โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิกที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตัวแปรที่ศึกษา คือ ความเข้มข้นของสารละลาย
4. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการทำซัลโฟเนชัน โดยใช้ถ่านที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวแล้วทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10 โมลาร์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยตัวแปรที่ศึกษา คือ อุณหภูมิในการทำซัลโฟเนชัน
5. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของถ่าน และตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมในต่าง ๆ โดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่างๆ

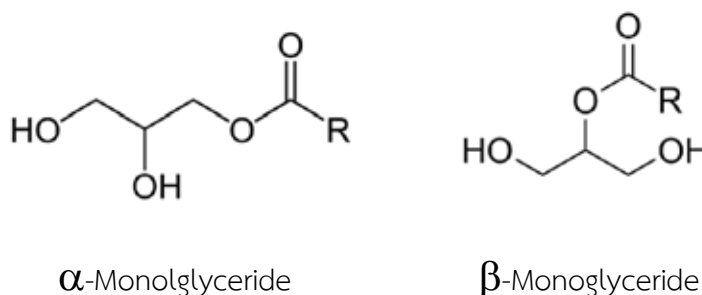
6. ทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของคาร์บอนชนิดกรดในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ วิเคราะห์การเปลี่ยนของกรดไขมันและผลได้ของมอนอกลิเซอไรต์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
7. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เหมาะสม โดยตัวแปรที่ศึกษา คือ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาที่ทำปฏิกิริยา
8. วิเคราะห์ข้อมูล อภิปราย และสรุปผลการทดลอง และเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 มอนอกลิเซอไรด์ (Monoglycerides)

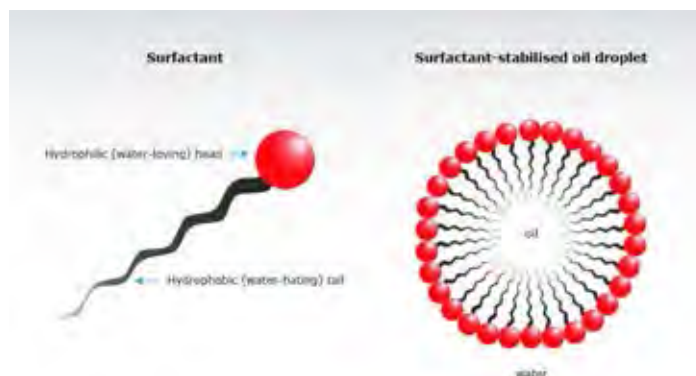
มอนอกลิเซอไรด์ ประกอบด้วยโมเลกุลกลีเซอรอลที่มีสายของกรดไขมัน 1 สาย เชื่อมต่อกันด้วยพันธะเอสเทอร์ (ester linkage) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โมเลกุลของมอนอกลิเซอไรด์ มีส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic part) คือ หมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) 2 หมู่ และสายไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันเป็นส่วนใหญ่ที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic part) ทำให้ทั้งโมเลกุลที่มีขั้วและไม่มีขั้วสามารถรวมตัวกันได้ จึงทำให้มอนอกลิเซอไรด์มีสมบัติเป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และสารอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ในอุตสาหกรรมผลิตอาหาร ยา พลาสติก สิ่งทอ เครื่องสำอางและสารหล่อลื่น เนื่องจากไม่เป็นพิษและสามารถละลายได้ทั้งในวัฏภาคน้ำและน้ำมัน [6]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของมอนอกลิเซอไรด์

นอกจากนี้มอนอกลิเซอไรด์ ยังสามารถใช้เป็นส่วนประกอบในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น

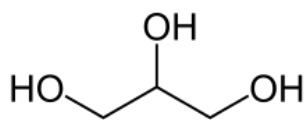
1. สารพลาสติกไซเซอร์ (plasticizers) เป็นการเพิ่มสมบัติของพลาสติกให้มีความอ่อนตัว ความเหนียวสูงขึ้น เพิ่มความทนทานต่อความร้อนและยังเพื่อความต้านทานต่อการสึกหรอ เช่น พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastic) ที่ย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์ โดยจุลินทรีย์จะไปทำลายโครงสร้างของพลาสติกให้ย่อยสลายไปตามธรรมชาติ
2. สารหล่อลื่น (lubricant) สารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์และพอลิโออลเอสเทอร์ (polyolesters) มีค่าดัชนีความหนืด (viscosity index) สูงและมีจุดไหลเท (pour point) ต่ำ จึงช่วยลดความฝืดและการสึกหรอในเครื่องจักร นอกจากนี้ยังทำให้ผลิตภัณฑ์หลุดออกจากเครื่องจักรได้ง่าย เช่น น้ำมันหล่อลื่นในเครื่องยนต์, น้ำมันหล่อลื่นสำหรับกังหัน และน้ำมันเกียร์ เป็นต้น



รูปที่ 2.2 ลักษณะของสารลดแรงตึงผิว (surfactant) [7]

2.2 กลีเซอรอล (Glycerol)

กลีเซอรอลหรือกลีเซอริน (glycerin) เป็นสารอินทรีย์ประเภทแอลกอฮอล์ ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ (-OH) โดยเป็นหมู่ไฮดรอกซิลปฐมภูมิ (primary hydroxyl group) 2 หมู่ และหมู่ไฮดรอกซิลทุติยภูมิ (secondary hydroxyl group) 1 หมู่ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 เนื่องจากมีโครงสร้างคล้ายน้ำตาล ทำให้กลีเซอรอลมีรสหวาน และมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดเนื่องจากอันตรกิริยาแบบพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลกลีเซอรอล



รูปที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของกลีเซอรอล [8]

2.3 กรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate, PFAD)

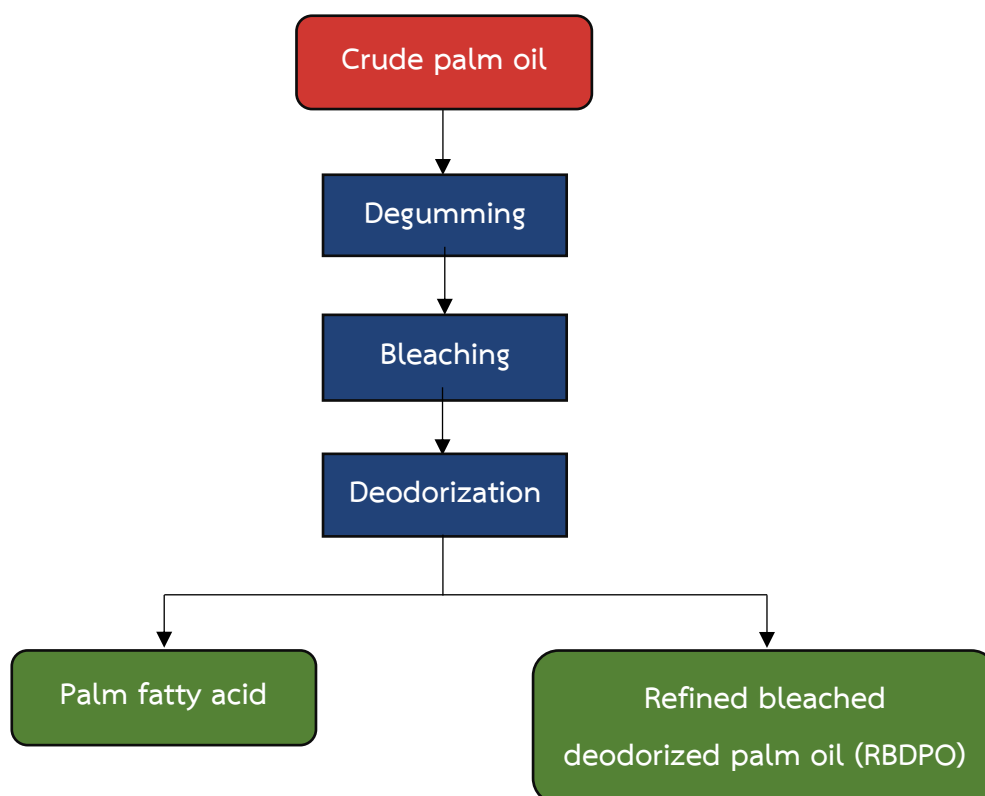
กรดไขมันปาล์ม ประกอบด้วยกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ (C16-C20) และกลีเซอไรด์ (glycerides) เป็นองค์ประกอบหลัก ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และตารางที่ 2.2 PFAD มีสภาพขี้ด้า เป็นของแข็งคล้ายขี้ผึ้งสีน้ำตาลอ่อนที่ภาวะอุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มดิบ (รูปที่ 2.4) PFAD สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมการผลิตสบู่ อุตสาหกรรมโอลิโอเคมีคอล รวมถึงอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของกรดไขมันปาล์ม [9]

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยมวล (wt.%)
กรดไขมันอิสระ	81.7
กลีเซอไรด์	14.4
วิตามินอี	0.5
สเตอรอล (sterols)	0.4
อื่น ๆ	2.2

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบกรดไขมันอิสระของกรดไขมันปาล์ม [10]

ชนิดของกรดไขมันอิสระ	โครงสร้าง (จำนวนคาร์บอน:จำนวนพันธะคู่)	ร้อยละโดยมวล (wt.%)
Capric acid	C10:0	0.36
Lauric acid	C12:0	0.83
Myristic	C14:0	1.51
Palmitic	C16:0	39.82
Palmitoleic	C16:1	0.29
Stearic	C18:0	44.70
Oleic acid	C18:1	11.41
Linoleic acid	C18:2	0.12
Linolenic acid	C18:3	0.92
Arachidic acid	C20:0	0.05



รูปที่ 2.4 แสดงกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มด้วยวิธีกายภาพ [11]

การกลั่นน้ำมันปาล์มด้วยวิธีกายภาพ [12] ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังนี้

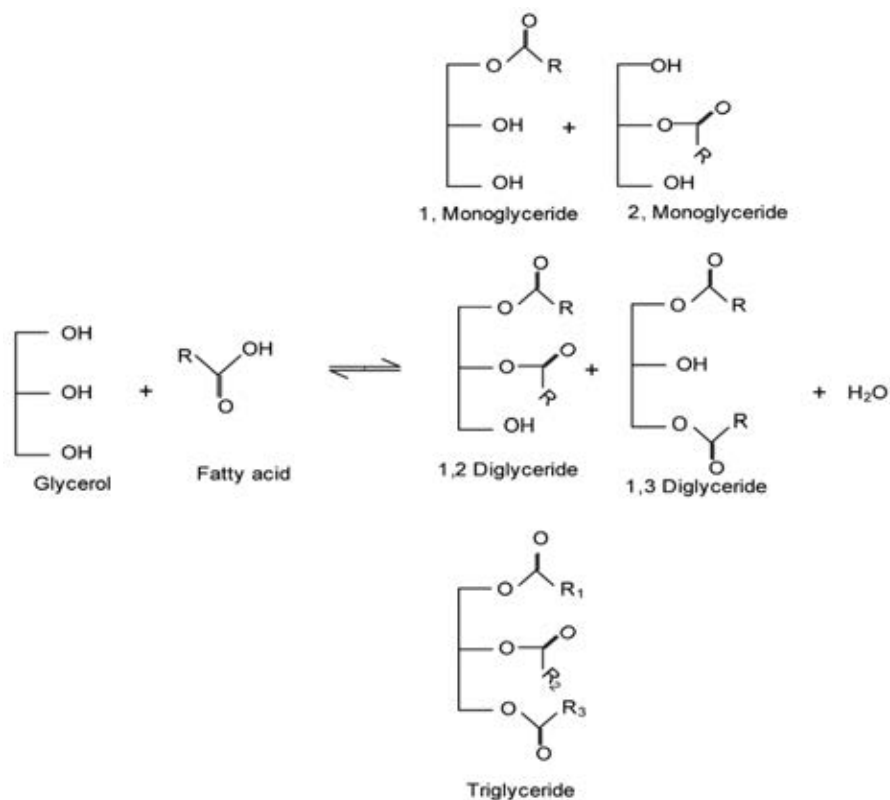
1. กระบวนการกำจัดยาง (degumming) เป็นขั้นตอนการกำจัดยางเหนียวหรือฟอสโฟลิพิด (phospholipids) ในน้ำมันปาล์มด้วยกรดฟอสฟอริก หรือกรดซิตริกเข้มข้น และให้ความร้อน 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 – 30 นาที ยางเหนียวจะตกตะกอน หลังจากนั้นจึงนำไปกรองตะกอนออกจากน้ำมันปาล์ม
2. กระบวนการฟอกสี (bleaching) การฟอกสีของน้ำมันปาล์มมักใช้ดินฟอกสี ซึ่งมีไฮเดรตอะลูมิเนียมซิลิเกต (hydrated aluminum-silicates) เป็นองค์ประกอบ ซึ่งมีสมบัติในการดูดซับที่ดี สามารถดูดซับได้ทั้งคลอโรฟิลล์และสารที่มีสีอื่น ๆ
3. กระบวนการกำจัดกลิ่น (deodorization) เป็นการกำจัดกรดไขมันอิสระ หรือสารเจือปนที่มีจุดเดือดต่ำกว่าไตรกลีเซอไรด์ที่ทำให้เกิดกลิ่น วิธีการคือการกลั่นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 240-270 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะสุญญากาศ เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง จะได้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (refined bleached and deodorized palm oil, RBDPO) เป็นผลิตภัณฑ์หลักและได้กรดไขมันปาล์มซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by-product)

2.4 การสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรด์

มอนอกลิเซอไรด์สามารถสังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยา 2 ปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification)

2.4.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

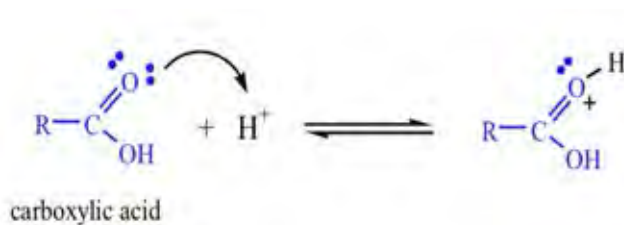
ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (reverse reaction) มีกลีเซอรอลและกรดไขมันเป็นสารตั้งต้น โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนแรกจะได้มอนอกลิเซอไรด์เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปฏิกิริยาจะสามารถเกิดไปข้างหน้าได้ดีขึ้น ส่งผลให้มอนอกลิเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องกับกรดไขมันเปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 เพื่อที่จะยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องของมอนอกลิเซอไรด์เป็นไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ การสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรด์ผ่านปฏิกิริยานี้ต้องควบคุมตัวแปรต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ อัตราส่วนของสารตั้งต้น เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา เป็นต้น โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมในการการสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรด์ไม่ควรเกิน 240 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่ควรมากกว่าหนึ่งชั่วโมงครึ่ง ภายใต้ภาวะดังกล่าวจะได้มอนอกลิเซอไรด์ที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 40 – 60 นอกจากนี้ต้องควบคุมปัจจัยอื่น ๆ ที่ส่งผลให้มอนอกลิเซอไรด์มีความบริสุทธิ์ลดลง



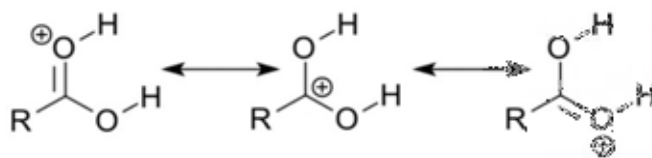
รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและกรดไขมัน [13]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและกรดไขมัน [14] ประกอบด้วย 4 ขั้นตอน ดังนี้

1. การโปรโตเนชัน (protonation) หมู่คาร์บอนิล (carbonyl group; C=O) ของกรดคาร์บอกซิลิกได้รับโปรตอน (H⁺) จากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เกิดเป็นคาร์โบแคทไอออนซึ่งสามารถเกิดเรโซแนนซ์ (resonance) ได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 และรูปที่ 2.7 ตามลำดับ

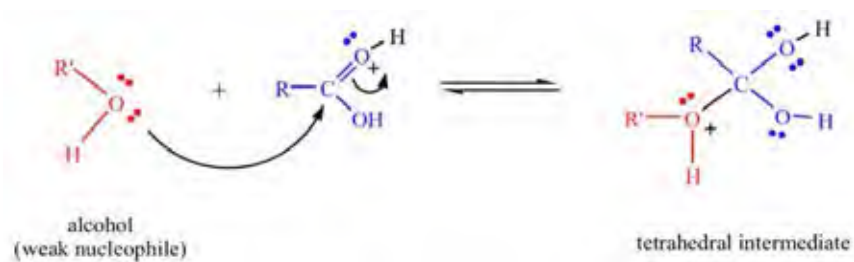


รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการโปรโตเนชัน (protonation) [14]



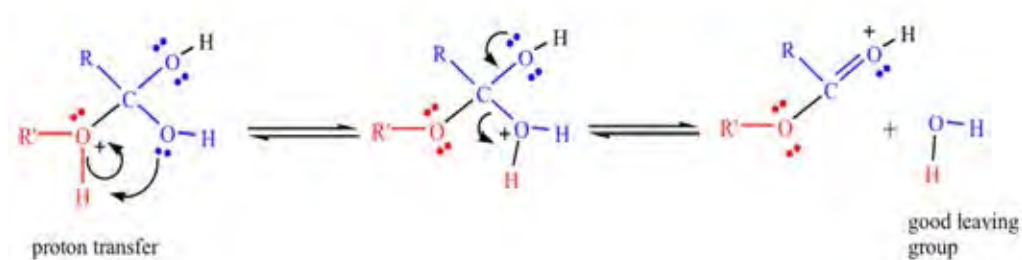
รูปที่ 2.7 โครงสร้างเรโซแนนซ์ (resonance) ของคาร์โบแคทไอออน [15]

2. แอลกอฮอล์เข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิล เกิดเป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา (rate determining step)



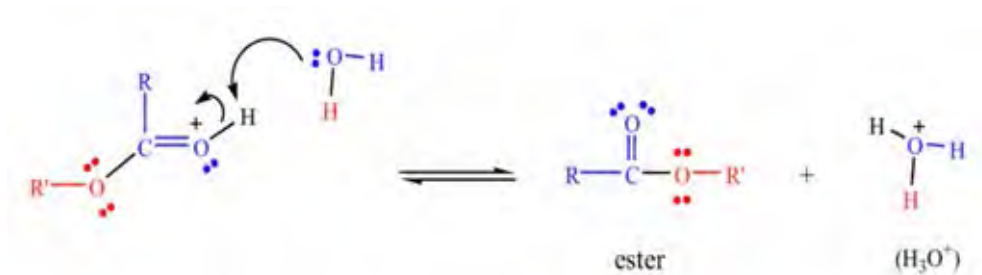
รูปที่ 2.8 ขั้นกำหนดปฏิกิริยา (rate determining step) [14]

3. เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของโปรตอน (proton transfer) และทำให้เกิดการสูญเสียน้ำออกมา



รูปที่ 2.9 การจัดเรียงตัวใหม่ของโปรตอน (proton transfer) [14]

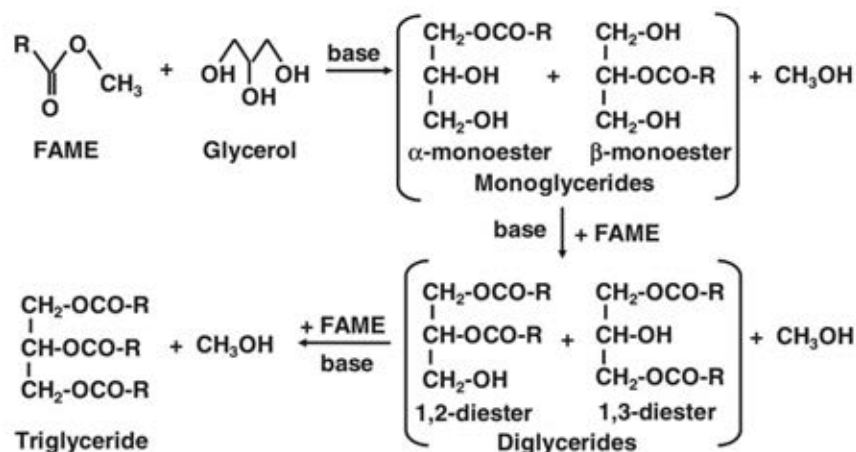
4. กำจัดโปรตอนออกจากโมเลกุล (deprotonation) ได้สารประกอบเอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์



รูปที่ 2.10 การกำจัดโปรตอนออกจากโมเลกุล (deprotonation) [14]

2.4.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

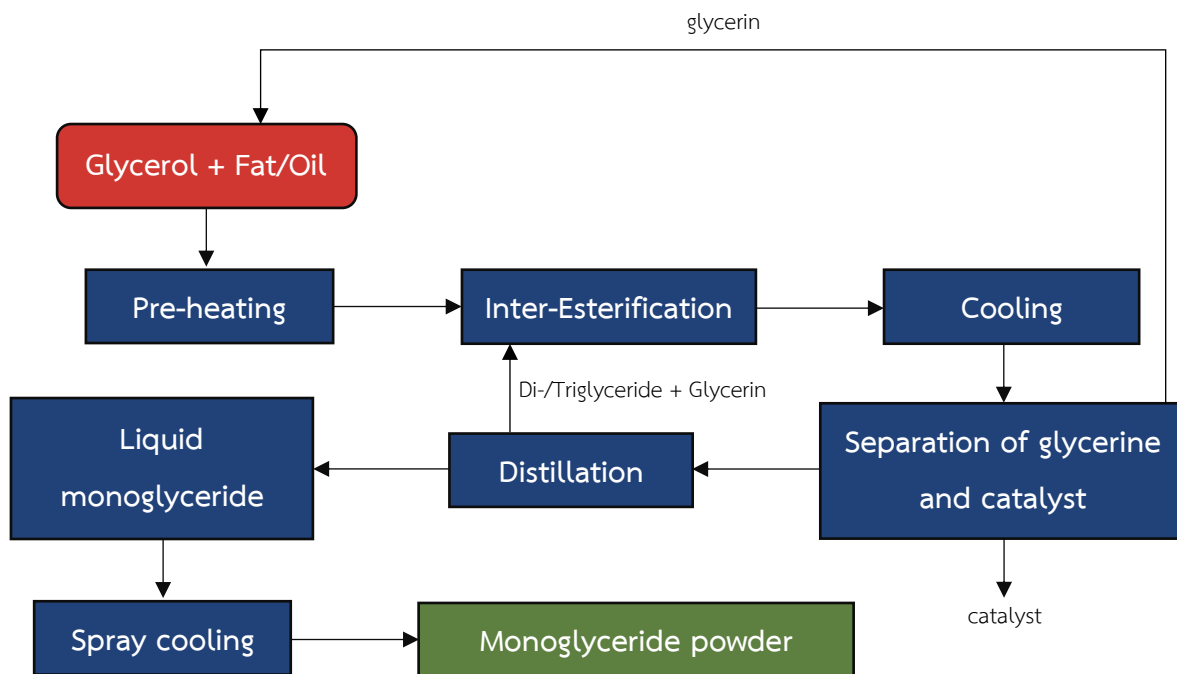
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ใช้กลีเซอรอลทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์หรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester, FAME) โดยมีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เช่น โซเดียมเมทอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น นอกจากนี้การใช้ไตรกลีเซอไรด์เป็นสารตั้งต้น ทำให้ได้มอนอกลิเซอไรด์ผสมที่มีความยาวสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนหลากหลายชนิดเป็นผลิตภัณฑ์ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน [16]

2.4.3 กระบวนการผลิตมอนอกลิเซอไรด์ในอุตสาหกรรม

ในภาคอุตสาหกรรมการผลิตมอนอกลิเซอไรด์ ส่วนใหญ่จะผลิตมอนอกลิเซอไรด์ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มีไขมันหรือน้ำมันกับกลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้น ในถังปฏิกรณ์กวนต่อเนื่อง (continuous stirred tank reactor, CSTR) ที่อุณหภูมิ 200 – 250 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะความดันบรรยากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารอนินทรีย์ประเภทเบส เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น แต่การผลิตมอนอกลิเซอไรด์ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีข้อเสียหลายประการ เช่น กลีเซอรอลที่ใช้เป็นสารตั้งต้นต้องใช้ในปริมาณมาก และเนื่องจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 220 องศาเซลเซียส จึงส่งผลให้มอนอกลิเซอไรด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสีค่อนข้างดำ รวมทั้งค่าร้อยละผลได้ (%yield) หลังจากทำปฏิกิริยา มีค่าประมาณ 30 – 40 [10,17] ดังนั้นก่อนที่จะนำไปจำหน่ายเชิงการค้าหรือใช้งานต้องผ่านกระบวนการกลั่นหรือทำให้บริสุทธิ์ (purification process) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 เพื่อที่จะเพิ่มค่าบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์มากกว่าร้อยละ 90



รูปที่ 2.12 กระบวนการทำให้มอนอกลิเซอไรด์มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น [18]

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน [19,20]

ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) คือ สารที่เติมลงไปในการเกิดปฏิกิริยาแล้วส่งผลให้เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาลดน้อยลง หรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาด้วยหรือไม่ก็ได้ การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ตามวัฏภาคหรือสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นที่นำมาทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบประเภท organometallic ที่มีลิแกนด์ประเภทไม่อิ่มตัว (unsaturated ligand) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือมีประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาสูง จึงทำให้ภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรง อีกทั้งยังสามารถศึกษากลไกของปฏิกิริยาได้ง่าย แต่มีข้อเสียคือ เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก และมักจะเสื่อมสภาพได้ง่ายในภาวะที่มีความดันและอุณหภูมิสูง ทำให้เพิ่มของเสียในกระบวนการผลิตอีกด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่นิยมใช้ ได้แก่ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กรดซัลโฟนิค (H_2SO_3) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิค ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) รวมทั้งกรดอินทรีย์ที่มีความแรงของกรดสูง เช่น กรดฟอร์มิก (HCOOH) ซึ่งกรดซัลฟิวริกเป็นกรดที่นิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากมีประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาสูง ง่ายและราคาถูก

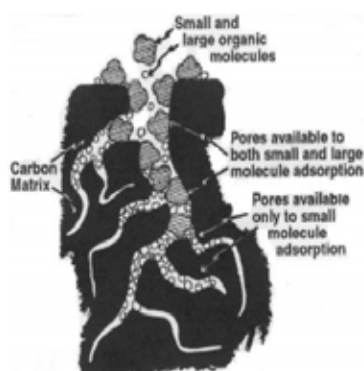
2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคแตกต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยา ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จะเป็นวัฏภาคของแข็ง เช่น ชนิดที่เป็นโลหะ เหล็ก นิกเกิล แพลทินัม พัลลาเดียม ทองแดง ทองคำ เงิน เป็นต้น ชนิดโลหะออกไซด์ เช่น เหล็กออกไซด์ (FeO) อะลูมินา (Al₂O₃) และคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) รวมทั้งสารประกอบของแข็งที่มีโครงสร้างรูพรุน เช่น นาโนเคลย์ (nanoclay) คาร์บอนกัมมันต์ (activated carbon) โมเลกุลเซียฟ (molecular sieve) และซีโอไลต์ (zeolite) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีข้อดีคือ สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ส่งผลทำให้ปริมาณน้ำเสียลดลง มีอายุการใช้งานยาวนาน และทนต่อภาวะในการทำปฏิกิริยาที่ภาวะรุนแรงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่นิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสารอินทรีย์ ได้แก่ ซีโอไลต์ (Zeolite), ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารอินทรีย์หรือฐานพอลิเมอร์ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแอมเบอร์ลิสต์ (Amberlyst®), ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแซค (SAC®) ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นการรวมระหว่างสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแนฟิออน (Nafion®) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเคลย์ เช่น มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite) และตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด

2.6 คาร์บอนกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ หรือคาร์บอนกัมมันต์ (activated carbon) คือ การนำถ่านผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยสารเคมีหรือกระตุ้นด้วยวิธีกายภาพ เพื่อให้โครงสร้างทางกายภาพเกิดรูพรุนและพื้นที่ผิวมากขึ้น มีความว่องไวและสมบัติในการดูดซับได้เป็นอย่างดี ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 การดูดซับของถ่านกัมมันต์ [21]

กระบวนการก่อกัมมันต์ [22]

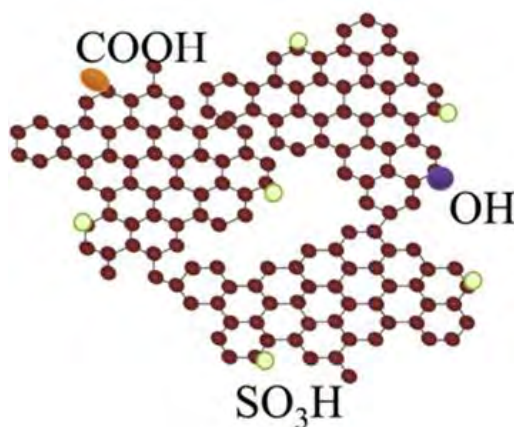
ในการการผลิตถ่านกัมมันต์จะเลือกใช้วัตถุดิบจากธรรมชาติที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น เปลือกไม้ ไม้ไผ่ ถ่านหิน กะลามะพร้าว ซึ่งสามารถแบ่งกระบวนการก่อกัมมันต์ได้ 2 วิธี ได้แก่

1. วิธีกระตุ้นทางกายภาพ (physical reactivation) เป็นวิธีการที่นำถ่านมาที่ผ่านการเผาไหม้ในภาวะอับอากาศมากระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือไอน้ำที่มีอุณหภูมิ 600 - 950 องศาเซลเซียส ซึ่งวิธีนี้ใช้พลังงานสูงมาก ค่าใช้จ่ายสูง และไม่สามารถควบคุมสมบัติของถ่านกัมมันต์ให้คงที่ รวมทั้งรูพรุนและพื้นที่ผิวเกิดในปริมาณน้อย
2. วิธีกระตุ้นด้วยสารเคมี (chemical reactivation) เป็นการกระตุ้นด้วยสารเคมี เช่น ซิงค์คลอไรด์ (zinc chloride) กรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide) เป็นต้น และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 450 - 900 องศาเซลเซียส ซึ่งในภาคอุตสาหกรรมนิยมผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีกระตุ้นด้วยสารเคมีมากกว่าวิธีกระตุ้นทางกายภาพเพราะใช้ความร้อนและเวลาในการผลิตน้อยกว่า

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด

คาร์บอนชนิดกรดหรือซัลโฟเนตคาร์บอน (sulfonated carbon) เป็นตัวเร่งที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (sulfonic acid group, $-\text{SO}_3\text{H}$) ดังรูปที่ 2.14 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดนี้เหมาะสมในการนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (esterification) ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ปฏิกิริยาแอลคิเลชัน (alkylation) และปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (condensation) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดมีข้อดีหลายประการ ดังนี้

1. สามารถเตรียมได้จากชีวมวลซึ่งมีปริมาณมากและไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม เช่น แกลบ ฟาง ชานอ้อย ชี้อ้อย กากปาล์ม
2. กรรมวิธีจัดเตรียมไม่ยุ่งยาก ง่าย และราคาถูก
3. มีเสถียรภาพและไม่ละลายในภาวะตัวทำละลายกรดและเบส
4. มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (high specific surface area) ปริมาณตำแหน่งกรดสูง (high acidity) และมีเสถียรภาพทางความร้อน (high thermal stability)

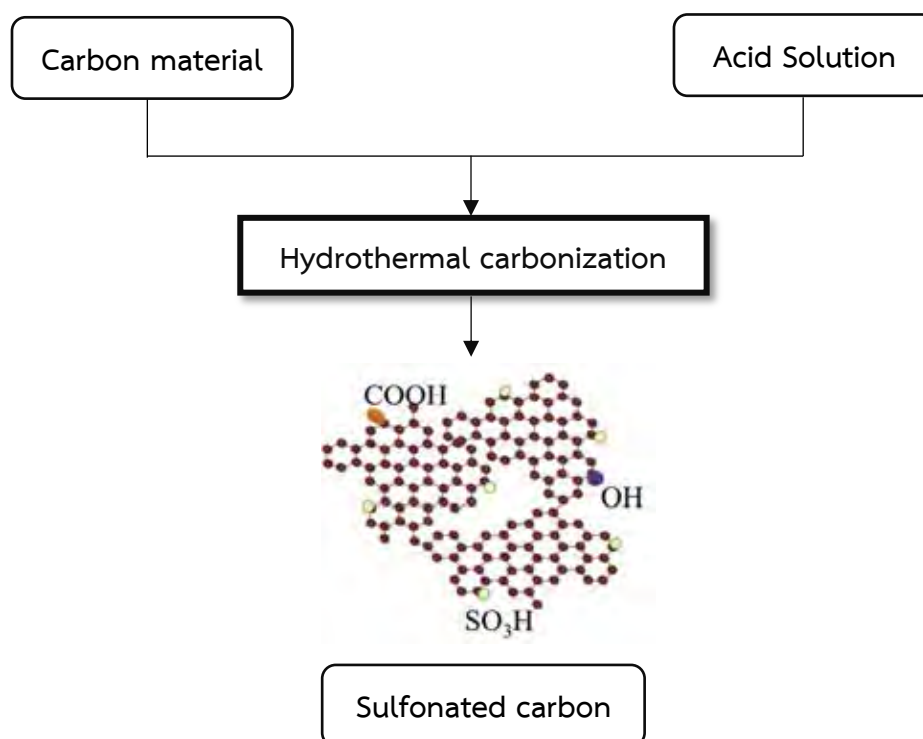


รูปที่ 2.14 โครงสร้างโมเลกุลของคาร์บอนชนิดกรด [23]

กรรมวิธีการเตรียมคาร์บอนชนิดกรด ประกอบด้วย 2 วิธี คือ

2.7.1 การเตรียมคาร์บอนชนิดกรดขั้นตอนเดียว (One-step synthesis of acidic carbon) [24]

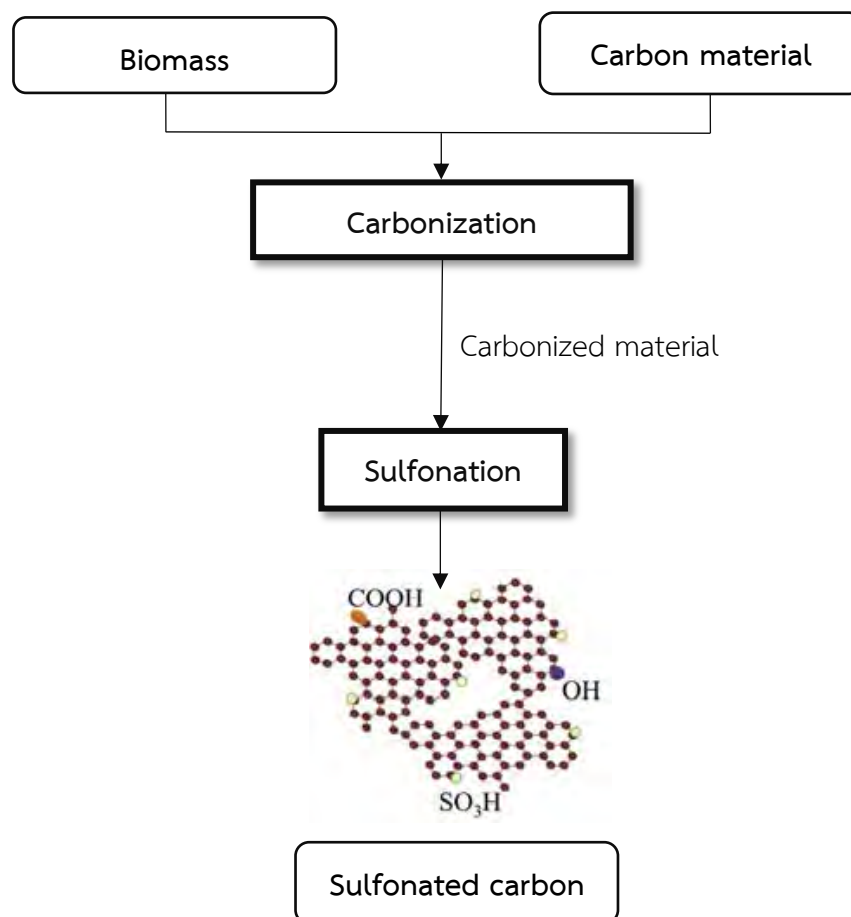
กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal carbonization) เป็นกระบวนการเตรียมคาร์บอนชนิดกรดแบบขั้นตอนเดียวจากวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ เช่น ชีวมวล กลูโคส และเฟอร์ฟิวรอล ด้วยการปรับสภาพด้วยความร้อนและสารเคมี (thermochemical process) ดังแสดงในรูปที่ 2.15 โดยนำวัสดุมาผสมในระบบที่มีกรดเข้มข้นภายใต้ภาวะอุณหภูมิ 180-250 องศาเซลเซียสและความดันสูง กระบวนการนี้ส่งผลให้เกิดการปรับโครงสร้างและเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของวัสดุ นอกจากนี้อาจได้หมู่กรดซัลโฟนิกและหมู่กรดอินทรีย์บนพื้นผิวของผลิตภัณฑ์คาร์บอนในขั้นตอนเดียว ตัวอย่างกรดที่สามารถนำมาใช้ในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ กรดไฮดรอกซีเอทิลซัลโฟนิก (hydroxyethylsulfonic acid) กรดซัลโฟซาลิสิกไซคลิก (sulfosalicylic acid) กรดโทลูอีนซัลโฟนิก (toluenesulfonic acid) และโซเดียมโดเดซิลเบนซีนซัลโฟเนต (sodium dodecyl benzene sulfonate)



รูปที่ 2.15 ขั้นตอนการผลิตคาร์บอนชนิดกรดผ่านกระบวนการหนึ่งขั้นตอน

2.7.2 การเตรียมคาร์บอนชนิดกรดสองขั้นตอน (Two-step synthesis of acidic carbon)

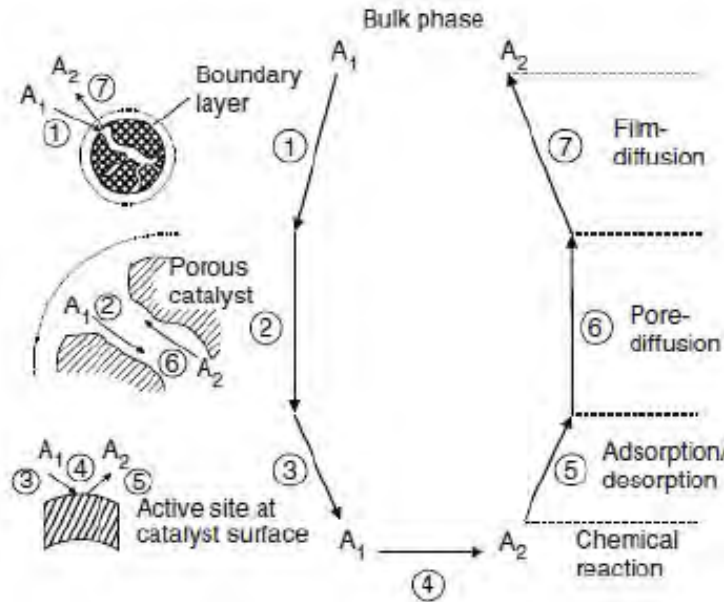
1. คาร์บอนไนเซชัน (carbonization) เป็นการให้ความร้อนกับวัตถุดิบชีวมวลภายใต้ภาวะที่จำกัดออกซิเจนหรือภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย ที่อุณหภูมิ 400–800 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดสารระเหยได้ (volatile matter) ทำให้ได้สัดส่วนของคาร์บอนในผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นแต่มีปริมาณของออกซิเจนและไฮโดรเจนลดลง นอกจากนี้ถ่านคาร์บอนที่ได้ยังมีความพรุนและพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นและสามารถจัดเรียงโครงสร้างเป็นแกรไฟต์ (graphitic structure) แบบ amorphous ได้
2. ซัลโฟเนชัน (sulfonation) เป็นการต่อติดเชิงเคมี (chemical grafting) โดยเพิ่มหมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการเตรียมคาร์บอนชนิดกรดนี้เป็นการเพิ่มหมู่กรดซัลโฟนิกบนพื้นที่ผิวของถ่านคาร์บอนที่เตรียมได้จากขั้นตอนคาร์บอนไนเซชัน ในขั้นตอนนี้เป็นการนำถ่านคาร์บอนมาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกเข้มข้นหรือกรดโครโรซัลโฟนิก ที่อุณหภูมิ 60–150 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่ส่งผลให้ถ่านคาร์บอนมีความว่องไวสูงขึ้น เช่น หมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group, $-OH$) หมู่กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid group, $-COOH$) เป็นต้น หลังจากนั้นกำจัดกรดที่ไม่ทำปฏิกิริยาและไอออนของซัลเฟตที่ตกค้างบนพื้นที่ผิวของซัลโฟเนตคาร์บอนด้วยน้ำกลั่น ทั้งนี้สัดส่วนของหมู่ฟังก์ชันชนิดต่าง ๆ ขึ้นกับภาวะในการทำซัลโฟเนชันและโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพและเคมีของถ่านคาร์บอน



รูปที่ 2.16 ขั้นตอนการผลิตคาร์บอนชนิดกรดผ่านกระบวนการสองขั้นตอน

2.8 กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์^[19,25]

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีวัฏภาคที่แตกต่างจากสารที่เข้าทำปฏิกิริยา โดยปกติตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็งอยู่ในสารเข้าทำปฏิกิริยาซึ่งเป็นวัฏภาคของเหลวหรือวัฏภาคแก๊ส การเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาสัมผัสกับตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ซึ่งอยู่ภายในพอร์หรือรูพรุน (pore) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน การเร่งปฏิกิริยาจะเกิดบริเวณตำแหน่งกรดที่อยู่บนพื้นที่ผิวภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเร่งปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทรีดิวซ์ 7 ขั้นตอน สามารถอธิบายดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทรีดิวซ์^[25]

- ขั้นตอนที่ 1 โมเลกุลของสารเข้าทำปฏิกิริยาจากวัฏภาคของของผสม (bulk phase) แพร่ผ่านชั้นฟิล์มระหว่างวัฏภาคของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังผิวชั้นนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา
- ขั้นตอนที่ 2 โมเลกุลของสารเข้าทำปฏิกิริยาแพร่จากปากพอร์ผ่านพอร์ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังพื้นที่ผิวภายในตัวเร่ง ณ จุดซึ่งจะเกิดปฏิกิริยา
- ขั้นตอนที่ 3 โมเลกุลของสารเข้าทำปฏิกิริยาถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดที่อยู่บนพื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ขั้นตอนที่ 4 โมเลกุลของสารเข้าทำปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกรดและได้ผลิตภัณฑ์
- ขั้นตอนที่ 5 โมเลกุลของผลิตภัณฑ์คายออกจากตำแหน่งกรด
- ขั้นตอนที่ 6 โมเลกุลของผลิตภัณฑ์ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาแพร่ไปยังปากพอร์ของผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ขั้นตอนที่ 7 โมเลกุลของผลิตภัณฑ์แพร่จากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มระหว่างวัฏภาคของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังวัฏภาคของของผสม

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ngaosuwan และคณะ [26] เตรียมตัวเร่งซัลโฟเนเตดคาร์บอนโดยใช้กากกาแฟ (coffee residue) ผ่านขั้นตอน 2 ขั้นตอน คือ (1) คาร์บอนไฮดรอกซีคาร์บอนที่ผสมด้วยซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) ภายใต้ภาวะบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งซิงค์คลอไรด์จะเป็นที่ทำให้เกิดคาร์บอนไฮดรอกซีคาร์บอนได้ดีขึ้นและทำให้เกิดรูพรุนในถ่าน (2) ซัลโฟเนชันของถ่านกัมมันต์ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ที่อุณหภูมิ 140-200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำซัลโฟเนชันที่เหมาะสมคือ 200 องศาเซลเซียส ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง 1,091 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาณตำแหน่งกรด 0.99 มิลลิโมลต่อกรัม ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ว่าอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญที่ส่งผลต่อปริมาณหมู่กรดซัลโฟนิคและหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน คอนเดนเซชัน และดีไฮโดรจิเนชัน จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำซัลโฟเนชันแล้วไปเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง กรดคาโพรลิกและเมทานอล ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้ค่าการเปลี่ยนของกรดคาโพรลิก 71.5% โดยมีค่าสูงกว่าการเร่งปฏิกิริยาด้วย Amberlyst 15 ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนของกรดคาโพรลิก 44.1% และยังสามารถฟื้นฟูสภาพของซัลโฟเนเตดคาร์บอน (regeneration) ได้ง่ายด้วยการล้างด้วยเมทานอล

Nata และคณะ [27] ศึกษาการสังเคราะห์ซัลโฟเนเตดคาร์บอนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไฮดรอกซีคาร์บอน (hydrothermal carbonization) ของกลูโคส ในระบบที่มีกรดไฮดรอกซีเอทิลซัลโฟนิค (hydroxyethylsulfonic acid) ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีขนาด 50-100 ไมโครเมตร มีปริมาณตำแหน่งกรด 1.99 มิลลิโมลต่อกรัม จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) ของน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้ว (waste cooking oil) และเมทานอล ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า มีความว่องไวสูง ให้ค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ 94.3% และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 5 ครั้ง โดยให้ค่าการเปลี่ยนลดลง 7% เพราะหมู่กรดซัลโฟนิคยึดติดผิวคาร์บอนอย่างมีเสถียรภาพ

Mar และ Somsook [28] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดโดยใช้วุ้นเส้นถั่วเขียวเป็นวัตถุดิบ ซึ่งสามารถเตรียมได้โดยการนำวุ้นเส้นถั่วเขียวมาผ่านกระบวนการคาร์บอนไฮดรอกซีคาร์บอนแบบไม่สมบูรณ์ (incomplete carbonization) ในภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 200, 300, 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำถ่านคาร์บอนที่ได้ไปทำซัลโฟเนชันด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่มีพื้นที่ผิวไม่เกิน 18 ตารางเมตรต่อกรัม แต่มีปริมาณหมู่กรด 1.53 มิลลิโมลต่อกรัม เมื่อนำไปเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกและเมทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิก เท่ากับ 10:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2 wt.% อุณหภูมิที่ใช้การทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 60-80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ค่าผลได้ของเมทิลโอเลเอต 70% ซึ่งชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมได้มีความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนกรดไขมัน (free fatty acids) ในน้ำมันพืชที่ใช้วัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวถ่านกะลามะพร้าว

1. ถ่านกะลามะพร้าว (บริษัท นอร์ทเทิร์น รีนิวเอเบิล เอเนอร์จี้ จำกัด)
2. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2 , 30%) (AR grade, QREC)
3. กรดฟอร์มิก ($HCOOH$, 98%) (AR grade, EMSURE)
4. น้ำกลั่น (distillated water)

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมคาร์บอนชนิดกรด

1. ถ่านที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวที่ได้จากข้อ 3.1.1
2. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4 , 95-97%) (AR grade, EMSURE)
3. น้ำกลั่น (distillated water)

3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

1. ถ่านคาร์บอนชนิดกรด ที่ได้จากข้อ 3.1.2
2. ถ่านกัมมันต์ (activated carbon, AC)
2. กรดไขมันปาล์ม (PFAD) (บริษัท น้ำมันพืชปทุม จำกัด)
3. กลีเซอรอล (glycerol) (GC grade, SIGMA Aldrich)
4. น้ำกลั่น (distillated water)

3.1.4 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

1. N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA) (AR grade, Aldrich)
2. Methyl heptadecanoate (C17) (AR grade, SIGMA Aldrich)
3. ไพริดีน (pyridine, 99.5%) (AR grade, QREC)
4. 1,4-ไดออกเซน (1,4-dioxane) (AR grade, Fisher Scientific)
5. เฮกเซน (hexane) (AR grade, Fischer Scientific)
6. น้ำกลั่น (distillated water)

3.2 เครื่องมือวิเคราะห์ วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1.1 การปรับสภาพพื้นผิวถ่านกะลามะพร้าว

1. ปีกเกอร์ขนาด 100 และ 250 มิลลิลิตร
2. กระจกตวงแบบแก้ว (graduated cylinder) ขนาด 50 มิลลิลิตร
3. ขวดก้นกลม (round bottom flask) ขนาด 100 มิลลิลิตร
4. ขวดปรับปริมาตร (volumetric flask) ขนาด 100 มิลลิลิตร
5. ชุดควบแน่น (condenser)
6. แท่งแก้วกวนสาร
7. เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (hot plate stirrer)
8. ช้อนตักสาร (spatula)
9. แท่งสารแม่เหล็ก (magnetic bar)
10. อ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิ (oil bath)
11. ชุดกรองความดัน (suction)
12. กระจกกรองเบอร์ 42
13. ตู้อบสูญญากาศ (vacuum drying oven)

3.2.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด

1. ปีกเกอร์ขนาด 100, 250 และ 600 มิลลิลิตร
2. กระจกตวงแบบแก้ว ขนาด 50 มิลลิลิตร
3. ขวดก้นกลม ขนาด 100 มิลลิลิตร
4. ขวดปรับปริมาตร ขนาด 100 มิลลิลิตร
5. ชุดควบแน่น
6. เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน
7. ช้อนตักสาร
8. แท่งสารแม่เหล็ก
9. อ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิ
10. ชุดกรองความดัน
11. กระจกกรองเบอร์ 42
12. ตู้อบสูญญากาศ

3.2.1.3 การเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

1. ปีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. ขวดก้นกลม ขนาด 100 มิลลิลิตร
3. ชุดควบแน่น
4. เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน
5. ซ้อนตักสาร
6. แท่งสารแม่เหล็ก
7. อ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิ

3.2.2 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.2.1 Fourier transform-infrared spectrometer: FTIR

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกะลามะพร้าวที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว และผ่านการทำซัลโฟเนชันในงานวิจัยนี้ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR (รูปที่ 3.1)

เทคนิควิเคราะห์ FTIR หนึ่งในเทคนิคที่ใช้จำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล โดยใช้การตรวจวัดด้วยรังสีอินฟราเรด โดยอาศัยหลักการเกี่ยวกับการสั่น (vibration) ของโมเลกุล สารโมเลกุลของสารสามารถดูดกลืนแสดงอินฟราเรดได้ที่ความถี่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของพันธะและน้ำหนักอะตอมของหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลนั้นๆ เป็นผลทำให้ลักษณะสเปกตรัม (IR spectrum) ของสารแต่ละชนิดจะมีลักษณะเฉพาะ



รูปที่ 3.1 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer: FTIR) ยี่ห้อ Thermo Fisher รุ่น Nicolet iS5

3.2.2.2 CHNS/O analyzer

เทคนิควิเคราะห์ CHNS/O เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารอินทรีย์ต่างๆ ได้แก่ ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ โดยอาศัยการเผาไหม้ในอากาศอย่างรวดเร็ว (flash combustion) ที่อุณหภูมิประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส เพื่อเปลี่ยนธาตุองค์ประกอบของสารตัวอย่างไปเป็นแก๊สที่สัมพันธ์กับธาตุนั้นๆ อย่างมีสัดส่วนที่แน่นอน จากนั้นแก๊สจะถูกพาเข้าไปหาปริมาณของแต่ละธาตุ เครื่อง CHNS/O analyzer (รูปที่ 3.3) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น EA2400 Series II ซึ่งผลการวิเคราะห์จะแสดงร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์



รูปที่ 3.2 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ (CHNS/O analyzer) ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น EA2400 Series II

3.2.2.3 Gas chromatograph: GC

เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) เป็นการวิเคราะห์ที่นิยมใช้อย่างกว้างขวาง สามารถใช้ทั้งในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Agilent รุ่น 7890A (รูปที่ 3.4)

สารตัวอย่างที่ถูกฉีดเข้าไปในเครื่องก่อนเข้าสู่คอลัมน์ ต้องได้รับความร้อนเพื่อทำให้กลายเป็นไอก่อน หลังจากนั้นจึงผ่านไปนาคอลัมน์โดยมีแก๊สเฉื่อยเป็นตัวพา หลังจากสารตัวอย่างถูกชะออกจากคอลัมน์ด้วยแก๊สตัวพา จะเข้าสู่อุปกรณ์ตรวจวัด (detector) ซึ่งจะเป็นตัวแปลงขนาดของสารตัวอย่างให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้า ถ้าสารตัวอย่างมีปริมาณมาก สัญญาณทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นก็จะมีมากและส่งไปยังเครื่องบันทึกเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับปริมาณที่ตรวจวัดได้



รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Agilent รุ่น 7890A

3.3 วิธีการดำเนินการทดลอง

3.3.1 การเตรียมถ่านกะลามะพร้าว

บดถ่านกะลามะพร้าว (coconut shell charcoal) และคัดแยกขนาดโดยใช้ตะแกรงร่อน (sieve) ขนาด mesh 100 และ 140 เพื่อให้ได้ถ่านกะลามะพร้าวที่มีขนาดในช่วง 0.105 – 0.149 มิลลิเมตร นำถ่านที่ผ่านการคัดแยกขนาดแล้วเข้าอบเพื่อไล่ความชื้นและสิ่งสกปรกที่ติดอยู่ในรูพรุนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส โดยเรียกถ่านที่ได้จากขั้นตอนนี้ว่า “ถ่านกะลามะพร้าวคัดขนาด”

3.3.2 การปรับสภาพพื้นผิวของถ่านกะลามะพร้าว

1) นำถ่านกะลามะพร้าวคัดขนาดที่เตรียมจากขั้นตอน 3.3.1 ปริมาณ 5 กรัม ผสมกับสารละลายของกรดฟอร์มิก (HCOOH) ผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยมวล อัตราส่วนโดยโมลของกรดฟอร์มิกต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1:1 โดยควบคุมปริมาณสารละลายทั้งหมดเท่ากับ 60 กรัม ลงในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร

2) นำขวดก้นกลมในข้อ 1) ต่อเข้ากับชุดควบคุมด้วยน้ำเย็น (reflux system) จากนั้นนำไปให้ความร้อนในอ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้แท่งกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3) เมื่อครบระยะเวลา 3 ชั่วโมง นำของผสมจากขวดก้นกลมไปกรองแยกด้วยชุดกรองความดันและล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งน้ำที่ชะล้างเป็นกลาง

4) นำถ่านที่ล้างและผ่านการกรองแล้วอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดของแข็งในขั้นตอนนี้ เรียกว่า “ถ่านกะลามะพร้าวที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว หรือ Surface-Treated Carbon (STC-X)” โดย X แทนสูตรที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิว ซึ่งการปรับสภาพพื้นผิวที่ความเข้มข้นต่างๆ สรุปดังตารางที่ 3.1 โดยที่ทุกภาวะดำเนินการตามข้อที่ 1) – 4)

ตารางที่ 3.1 สรุปภาวะที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวถ่านคัดขนาด

ตัวอย่าง	ปริมาณ ถ่านคัดขนาด (กรัม)	ระยะเวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความเข้มข้นของสารละลาย	
				HCOOH (โมลาร์)	H ₂ O ₂ (โมลาร์)
STC-A	5	3	50	0.01	0.01
STC-B	5	3	50	0.10	0.10
STC-C	5	3	50	0.15	0.15

3.3.3 การเตรียมคาร์บอนชนิดกรด

1) นำถ่านที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวแล้ว (STC-X) จากข้อ 3.3.2 ทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เข้มข้น 10 โมลาร์ ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านต่อกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 1:10 ลงในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร

2) นำขวดก้นกลมในข้อ 1) ต่อเข้ากับชุดควบคุมแน่นด้วยน้ำเย็น จากนั้นนำไปให้ความร้อนในอ่างน้ำมัน ควบคุมอุณหภูมิโดยใช้แท่งกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3) เมื่อครบระยะเวลา 3 ชั่วโมง นำของผสมจากขวดก้นกลมไปกรองแยกด้วยชุดกรองความดันและล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งน้ำที่ชะล้างเป็นกลาง

4) นำของแข็งที่ล้างและผ่านการกรองแล้วอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ของแข็งที่ได้ในขั้นตอนนี้ เรียกว่า “คาร์บอนชนิดกรด หรือ Sulfonated carbon (STC-SO₃H-Y)” โดย Y แทนสูตรในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด ซึ่งภาวะต่าง ๆ ในการปรับสภาพพื้นผิวและการทำซัลโฟเนชัน สรุปลงไว้ในตารางที่ 3.2 โดยที่ทุกภาวะดำเนินการตามข้อที่ 1) – 4)

ตารางที่ 3.2 สรุปลักษณะที่ใช้ในการทำซัลโฟเนชัน

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของสารละลายในขั้นตอนการปรับสภาพพื้นผิว		อุณหภูมิซัลโฟเนชัน (องศาเซลเซียส)
	HCOOH (โมลาร์)	H ₂ O ₂ (โมลาร์)	
STC-SO ₃ H-1	0.01	0.01	80
STC-SO ₃ H-2	0.01	0.01	100
STC-SO ₃ H-3	0.01	0.01	120
STC-SO ₃ H-4	0.10	0.10	120
STC-SO ₃ H-5	0.15	0.15	120
AC-SO ₃ H ⁿ	-	-	120

ⁿ AC-SO₃H วัตถุดิบตั้งต้น คือ ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) จากกะลาปาล์มที่ผ่านการกระตุ้นแล้ว

3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของถ่านและตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด

3.3.4.1 FTIR

เครื่อง FTIR ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ Thermo Ficher รุ่น Nicolet iS5 ใช้โหมดแบบ Attenuated Total Reflectance (ATR-FTIR) ที่ภาวะอุณหภูมิห้อง จำนวนสแกนทั้งหมด 64 สแกนในช่วงเลขคลื่น (wavenumber 525 ถึง 4000 เซนติเมตร⁻¹ ที่ความละเอียดในการสแกน (resolution) 4 เซนติเมตร⁻¹ วิเคราะห์โดยเตรียมสารตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัมบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง

3.3.4.2 CHNS/O analysis

เครื่อง CHNS/O ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น EA2400 Series II โดยใช้สารตัวอย่าง ปริมาณ 2 มิลลิกรัม ต่อการวิเคราะห์ 1 ครั้ง โดยภาวะที่ใช้ทดสอบ แสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3.3 ภาวะที่ใช้วิเคราะห์ตัวอย่างของเครื่อง CHNS/O

Description	Value
Combustion temperature	975 องศาเซลเซียส
Reduction temperature	501 องศาเซลเซียส
Detector oven	82 องศาเซลเซียส
Detector signal, in counting	8000 - 9000

3.3.4.3 Acid-base back titration เพื่อวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งกรดของตัวอย่าง

- นำตัวอย่างปริมาณ 0.04 กรัม ผสมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.01 โมลาร์ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปกวนโดยใช้แท่งกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- เมื่อครบระยะเวลานำไปเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) เพื่อแยกตัวอย่างออกจากสารละลาย
- นำสารละลายที่ได้จากข้อ 2) ไทเทรตด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 โมลาร์ เพื่อหาปริมาณตำแหน่งกรดบนตัวอย่าง

3.3.5 เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD

- เตรียมสารในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดไขมันปาล์ม เท่ากับ 2:1
- นำขวดก้นกลมจากข้อ 1) ไปให้ความร้อนเพื่อละลายสารตั้งต้นให้รวมเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในขวดก้นกลม โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ (catalyst loading) 5 wt.% เทียบกับน้ำหนักของ PFAD ที่ใช้ในปฏิกิริยา
- ต่อชุดควบแน่นด้วยน้ำเย็น ควบคุมอุณหภูมิปฏิกิริยาด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคน และทำการกวนต่อเนื่องตลอดการทำปฏิกิริยาด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก
- หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยา เทสารละลายผสมระหว่างสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาลงในน้ำร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 – 80 องศาเซลเซียส เพื่อแยกกลีเซอรอลและตัวเร่งปฏิกิริยาออกจาก PFAD และผลิตภัณฑ์ รอจนอุณหภูมิเย็นลงกรดไขมันปาล์มและผลิตภัณฑ์จะแข็งตัวแยกจากน้ำและกลีเซอรอล
- นำสารตัวอย่างที่เก็บได้ไปวิเคราะห์เพื่อคำนวณหาการเปลี่ยนของกรดไขมัน และผลได้ของมอนอกลิเซอไรด์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

3.3.6 การวิเคราะห์หาค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันและผลได้ของมอนอกลิเซอไรด์

1) ชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่างจากข้อ 3.3.5) 0.03 กรัม และไพรีดีน 0.3 กรัม (10 เท่าของสารตัวอย่าง) ลงในขวดสารตัวอย่างปริมาตร 1 มิลลิลิตร เขย่าให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

2) ปิเปตสารละลายจากข้อ 1) ปริมาตร 100 ไมโครลิตร ใส่ลงในขวดสารตัวอย่าง (vial) เติม MSTFA ซึ่งเป็น derivatizing agent ปริมาตร 200 ไมโครลิตร จากนั้นเขย่าต่อเนื่องเป็นเวลา 1 นาที และตั้งทิ้งไว้ 30 นาที

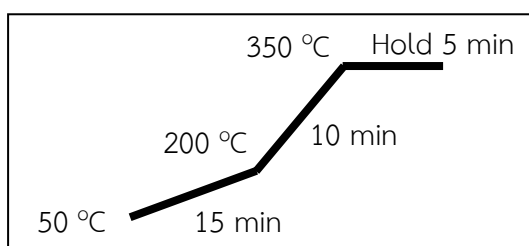
3) เติมเมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (C17) ที่มีความเข้มข้น 30 กรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) จากนั้นปรับปริมาตรสารละลายในขวดสารตัวอย่างด้วย 1,4-ไดออกเซน (1,4-dioxane) จนปริมาตรรวมในขวดสารตัวอย่างเป็น 1 มิลลิลิตร (1000 ไมโครลิตร)

4) เขย่าสารในขวดสารตัวอย่างให้เข้ากัน จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยโปรแกรมอุณหภูมิของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.5 และตารางที่ 3.6

ภาวะที่ใช้ทดสอบเริ่มจากอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนกระทั่งอุณหภูมิอุณหภูมิถึง 200 องศาเซลเซียส ระยะเวลารวม 15 นาที ต่อจากนั้นให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 15 องศาเซลเซียสต่อนาที จนกระทั่งอุณหภูมิถึง 350 องศาเซลเซียส ระยะเวลารวม 10 นาที และควบคุมอุณหภูมิให้คงที่เป็นเวลา 5 นาที รวมเวลาในการวิเคราะห์ทั้งหมด 30 นาที

ตารางที่ 3.4 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีสำหรับการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

Condition	Value
Carrier (He) flow rate	3 mL
Hydrogen flow rate (for FID)	30 mL/min
Air flow rate (for FID)	20 mL/min
Detector temperature	300 องศาเซลเซียส
Injection mode	Cool on column
Injection port temperature	250 องศาเซลเซียส
Injection volume	0.1 ไมโครลิตร
Initial column temperature	50 องศาเซลเซียส
Final column temperature	350 องศาเซลเซียส



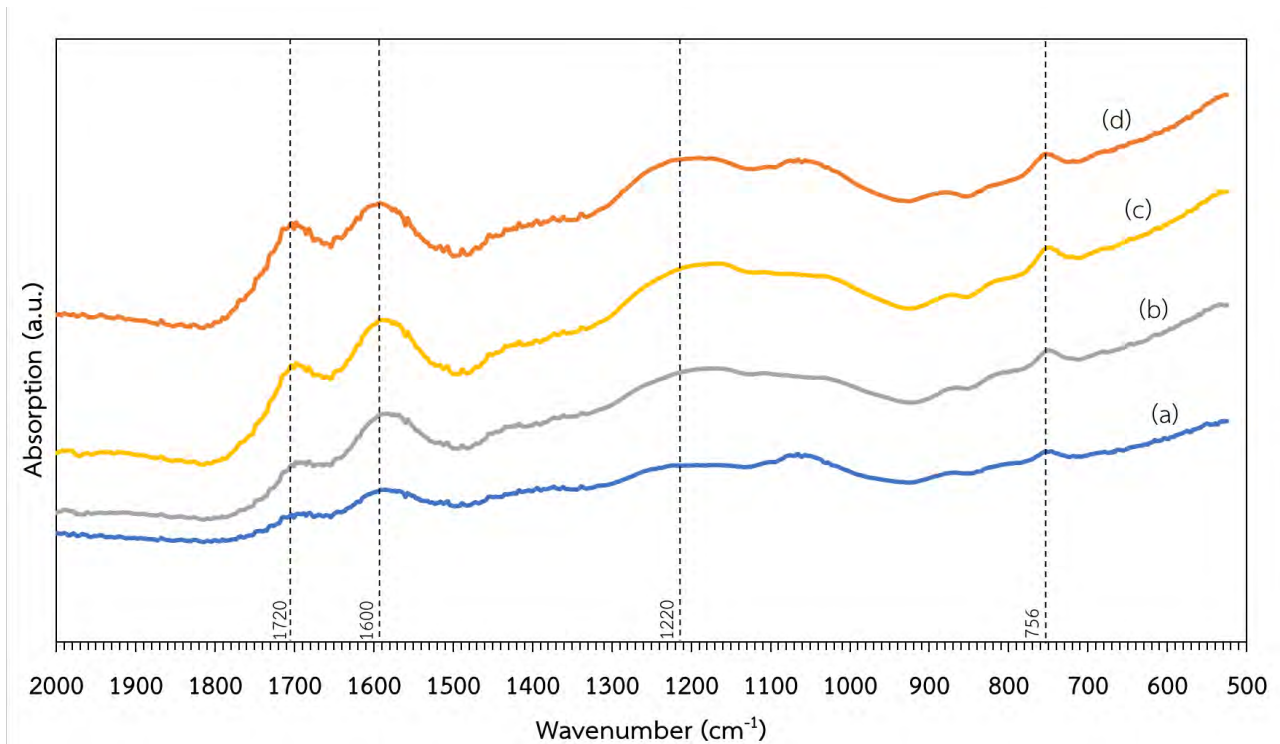
รูปที่ 3.4 โปรแกรมการให้ความร้อนในเตาอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีสำหรับการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของถ่านกะลามะพร้าวที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว (STC)

4.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR



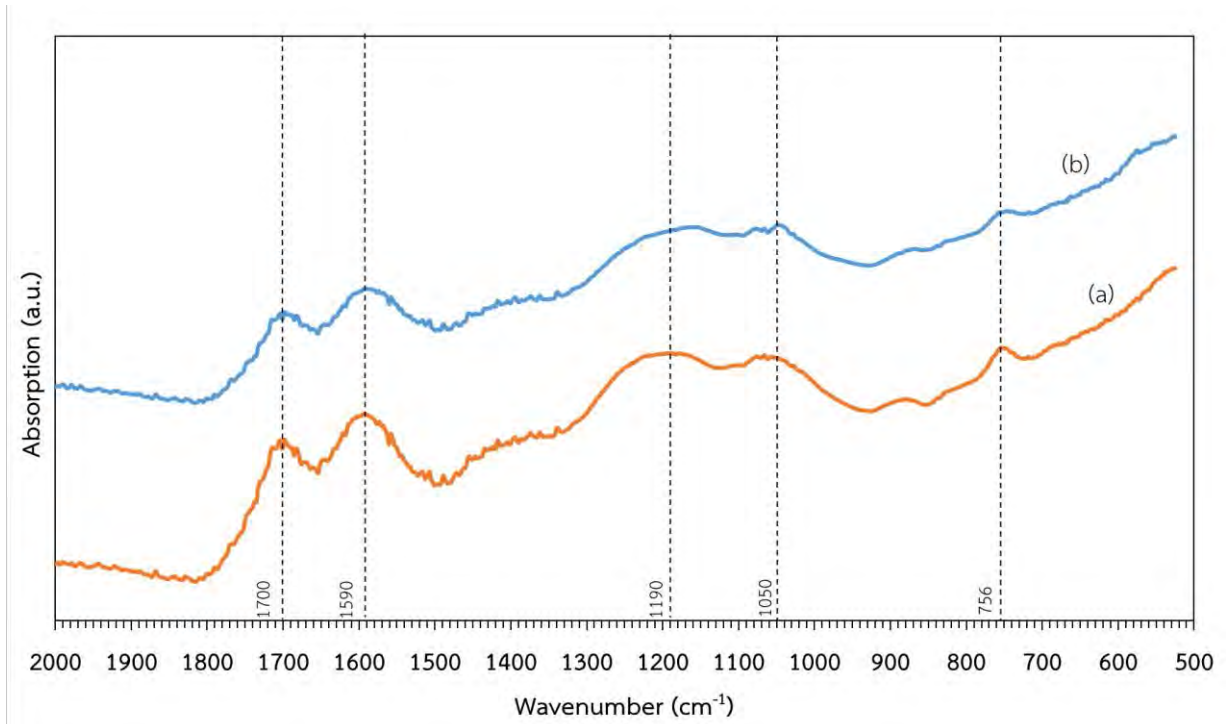
รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FTIR ของถ่านกะลามะพร้าวที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว ซึ่งประกอบด้วย (a) ถ่านคัดขนาด, (b) STC-A, (c) STC-B และ (d) STC-C

รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัม FTIR ของถ่านกะลามะพร้าวคัดขนาดและถ่านกะลามะพร้าวที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยสารละลายผสมของกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน (STC-A, STC-B, STC-C) พบว่าตัวอย่างทั้งหมด ปรากฏแถบ IR ที่เกิดจากการสั่นของพันธะ C=C stretching และ C-C stretching ที่จำนวนคลื่น 1600 และ 756 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งแสดงโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นวงแหวนอะโรมาติกหรือพอลิอะโรมาติก นอกจากนี้แถบคลื่นที่ 1720 และ 1220 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของพันธะ C=O และ C-O stretching ของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก (carboxylic group)

ภายหลังการปรับสภาพพื้นผิวของถ่านคัตขนาดโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายผสมของกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สูงขึ้น พบว่า แถบคลื่นที่ตำแหน่ง 1600 cm^{-1} มีขนาดเพิ่มขึ้น และแถบ IR ที่จำนวนคลื่น 1720 และ 1220 cm^{-1} สูงขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยกรดฟอร์มิกเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กลายเป็นกรดเปอร์ออกซี (HCOOOH) ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation) บริเวณพันธะคู่ของคาร์บอนในวงแอโรมาติกที่เป็นองค์ประกอบหลักของถ่าน และเมื่อวงอีพอกไซด์ถูกไฮโดรไลส์ (hydrolysis) จะเกิดปฏิกิริยาเปิดวงได้หมู่ฟังก์ชันคีโตน (ketone) และแอลดีไฮด์ (aldehyde) [29] หลังจากนั้นแอลดีไฮด์สามารถเกิดออกไซด์หรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้ภาวะที่รุนแรง ทำให้เกิดหมู่กรดคาร์บอกซิลิก ($-\text{COOH}$) [30] ดังนั้นถ่านที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยสารละลายผสมของกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นมากขึ้นจึงมีปริมาณหมู่กรดคาร์บอกซิลิกเพิ่มขึ้น [20]

4.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมคาร์บอนชนิดกรดที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว (STC-SO₃H)

4.2.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR



รูปที่ 4.2 สเปกตรัม FTIR ของ (a) STC-C (b) STC-SO₃H-5

รูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัม FTIR ของถ่านกะลามะพร้าวที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยสารละลายของกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ ก่อนและหลังการทำซัลโฟเนชันที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างทั้งสองแสดงแถบ IR ที่เกิดจากการสั่นของพันธะ C=C stretching และ C-C stretching ที่จำนวนคลื่น 1590 และ 756 ซม⁻¹ ตามลำดับ ซึ่งแสดงโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นวงแอโรมาติกหรือพอลิแอโรมาติก แถบ IR ที่จำนวนคลื่น 1700 ซม⁻¹ แสดงถึงการสั่นของพันธะ C=O ของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก นอกจากนี้ STC-SO₃H-5 ยังพบแถบ IR จากการสั่นของพันธะ S=O asymmetric stretching และ S=O stretching ที่แถบคลื่น 1190 และ 1050 ซม⁻¹ ตามลำดับ [31] ซึ่งแสดงถึงหมู่กรดซัลโฟนิก (-SO₃H) ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น

4.2.2 การวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ด้วยเทคนิค CHNS

ในการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมขึ้นที่ภาวะต่าง ๆ ด้วยเทคนิค CHNS แสดงดังตารางที่ 4.2 ซึ่งปริมาณซัลเฟอร์นี้ยังบ่งบอกถึงปริมาณหมู่กรดซัลโฟนิกอีกด้วย

จากการศึกษาอิทธิพลของภาวะในการซัลโฟเนชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 80, 100 และ 120 องศาเซลเซียส (STC-SO₃H-1, STC-SO₃H-2 และ STC-SO₃H-3) ซึ่งใช้ความเข้มข้นของสารละลายในการปรับสภาพพื้นผิวเท่ากัน จากผลการทดลอง พบว่า เมื่อใช้อุณหภูมิในการซัลโฟเนชันสูงขึ้น ส่งผลให้คาร์บอนชนิดกรดมีปริมาณซัลเฟอร์สูงขึ้น เนื่องจาก ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนและเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ [32]

เมื่อเปรียบเทียบอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายในการปรับสภาพพื้นผิว คือ 0.01, 0.1 และ 0.15 โมลต่อลิตร (STC-SO₃H-3, STC-SO₃H-4 และ STC-SO₃H-5) และทำการซัลโฟเนชันที่ภาวะเดียวกัน พบว่า เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายในการปรับสภาพพื้นผิวเพิ่มขึ้น ส่งผลให้คาร์บอนชนิดกรดมีปริมาณซัลเฟอร์สูงขึ้น เนื่องจาก สารละลายผสมของกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่รุนแรงเมื่อความเข้มข้นมากขึ้น ทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และคาร์บอกซิลิก (-COOH) มากขึ้น (ดังแสดงในผล FTIR) ส่งผลให้ถ่านมีความว่องไวในการซัลโฟเนชันมากขึ้น [32]

นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบปริมาณซัลเฟอร์ของคาร์บอนชนิดกรด STC-SO₃H-5 กับถ่านกัมมันต์ (AC-SO₃H) ที่ผ่านการซัลโฟเนชันที่ภาวะเดียวกัน พบว่า AC-SO₃H มีปริมาณซัลเฟอร์มากกว่า STC-SO₃H เล็กน้อย เนื่องจาก ถ่านกัมมันต์ เป็นวัสดุที่ผ่านกรรมวิธีก่อกัมมันต์ (activation process) มาแล้วทำให้มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงมาก และยังทำให้ถ่านมีความว่องไวมากขึ้น ซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการดูดซับเชิงเคมีของหมู่กรดซัลโฟนิกอย่างมาก

ดังนั้นจากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ในหัวข้อนี้ สามารถลำดับปริมาณซัลเฟอร์ของของตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมขึ้นในภาวะต่าง ๆ ได้ดังนี้



ตารางที่ 4.1 ปริมาณซัลเฟอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมขึ้นที่ภาวะต่าง ๆ

ตัวอย่าง	ปริมาณซัลเฟอร์	
	ร้อยละโดยมวล (wt.%)	มิลลิโมลต่อกรัม (mmoL/g)
STC-SO ₃ H-1	0.41	0.13
STC-SO ₃ H-2	0.53	0.17
STC-SO ₃ H-3	0.84	0.26
STC-SO ₃ H-4	0.89	0.28
STC-SO ₃ H-5	0.91	0.28
AC-SO ₃ H	0.94	0.29

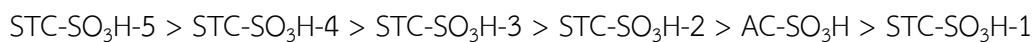
4.2.3 การวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งกรดโดยใช้เทคนิค acid-base back titration

ในงานวิจัยนี้ศึกษาหาปริมาณตำแหน่งกรดโดยการหาปริมาณโปรตอน (H^+) ทั้งหมดในหน่วยมิลลิโมลต่อกรัมของคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมขึ้น เนื่องจากปริมาณตำแหน่งกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน แสดงดังตารางที่ 4.2 เมื่อเปรียบเทียบปริมาณตำแหน่งกรดกับปริมาณซัลเฟอร์ในหน่วยเดียวกัน พบว่าปริมาณตำแหน่งกรดมีค่ามากกว่าปริมาณซัลเฟอร์ เนื่องจากปริมาณตำแหน่งกรดเกิดจากหมู่กรดที่สามารถแตกตัวให้โปรตอนได้ตามทฤษฎีเบรินสเต็ด-ลาวรี (Brønsted-Lowry acid) ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ FTIR รูปที่ 4.2 พบว่าแถบคลื่นที่ตรวจพบในคาร์บอนชนิดกรดที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวและซัลโฟเนชันแล้วบ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญสองหมู่ที่แสดงความเป็นกรด คือ หมู่กรดคาร์บอกซิลิก ($-COOH$) และหมู่กรดซัลโฟนิก ($-SO_3H$) [32]

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาอิทธิพลของของภาวะในการซัลโฟเนชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 80, 100 และ 120 องศาเซลเซียส (STC-SO₃H-1, STC-SO₃H-2 และ STC-SO₃H-3) ซึ่งใช้ความเข้มข้นของสารละลายในการปรับสภาพพื้นผิวเท่ากัน พบว่า ปริมาณตำแหน่งกรดมีค่าสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณซัลเฟอร์ที่สูงขึ้นด้วย แต่เมื่อพิจารณาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวแตกต่างกัน (STC-SO₃H-3, STC-SO₃H-4 และ STC-SO₃H-5) ซึ่งซัลโฟเนชันที่ภาวะเดียวกัน พบว่า ปริมาณตำแหน่งกรดและปริมาณซัลเฟอร์มีค่าสูงขึ้น เนื่องจาก เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายในการปรับสภาพพื้นผิวมากขึ้น ส่งผลต่อการเกิดออกซิไดซ์เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดหมู่กรดคาร์บอกซิลิกมากขึ้น ซึ่งส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดซัลโฟเนชันด้วยเช่นกัน

แต่อย่างไรก็ตาม STC-SO₃H-5 ที่มีปริมาณตำแหน่งกรดมากที่สุดยังคงมีปริมาณซัลเฟอร์น้อยกว่า AC-SO₃H ที่ภาวะซัลโฟเนชันเดียวกัน ซึ่งสอดคล้องกับเหตุผลที่กล่าวไปแล้วในผลของปริมาณซัลเฟอร์

ดังนั้นจากการวิเคราะห์หาปริมาณตำแหน่งกรดในหัวข้อนี้ สามารถลำดับปริมาณตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมขึ้นในภาวะต่าง ๆ ได้ดังนี้



ตารางที่ 4.2 ปริมาณซัลเฟอร์และตำแหน่งกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมขึ้นที่ภาวะต่าง ๆ

ตัวอย่าง	ปริมาณซัลเฟอร์ (mmol/g)	ปริมาณตำแหน่งกรด ¹ (mmol/g)
STC-SO ₃ H-1	0.13	1.97
STC-SO ₃ H-2	0.17	2.34
STC-SO ₃ H-3	0.26	2.65
STC-SO ₃ H-4	0.28	2.99
STC-SO ₃ H-5	0.28	3.49
AC-SO ₃ H	0.29	1.99

¹ วิเคราะห์ด้วยวิธีการไทเทรตย้อนกลับทั้งหมด 3 ครั้ง ซึ่งมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานไม่เกิน 0.30 ในทุกตัวอย่าง

4.3 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมขึ้นจากกะลามะพร้าว เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและ PFAD เพื่อสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรด์แบบเลือกสรร ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ โดยดูจากร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD (PFAD conversion) หลังเกิดปฏิกิริยา และร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ (Monoglycerides selectivity) พร้อมทั้งเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้าชนิด Amberlyst®15 และ ถ่านก่อกัมมันต์ (Activated carbon) ที่ผ่านการซัลโฟเนชันที่ภาวะเดียวกัน วิเคราะห์การเปลี่ยนของ PFAD และการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เครื่องตรวจวัดชนิด FID

4.3.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

การศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ โดยภาวะที่ทำการศึกษา คือ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ PFAD = 2: 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5 wt.% ของปริมาณ PFAD ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งวิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.3 ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD

ตัวอย่าง	การเปลี่ยนของกรดไขมันปาล์ม (PFAD conversion, wt.%)	การเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ (Monoglycerides selectivity, wt.%)
Amberlyst®15	19.3	99.9
STC-SO ₃ H-1	3.0	99.9
STC-SO ₃ H-2	4.5	99.9
STC-SO ₃ H-3	10.6	99.9
STC-SO ₃ H-4	21.2	99.9
STC-SO ₃ H-5	35.3	99.9
AC-SO ₃ H	41.3	99.9

จากผลการทดลอง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดให้ค่าเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ที่สูง แต่มีข้อจำกัดด้านการถ่ายโอนมวล เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นมีวิวัฒนาการแตกต่างกัน ทำให้ค่าการเปลี่ยนของ PFAD ยังมีค่าต่ำ

เมื่อเปรียบเทียบผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมที่ภาวะแตกต่างกันต่อร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD พบว่า

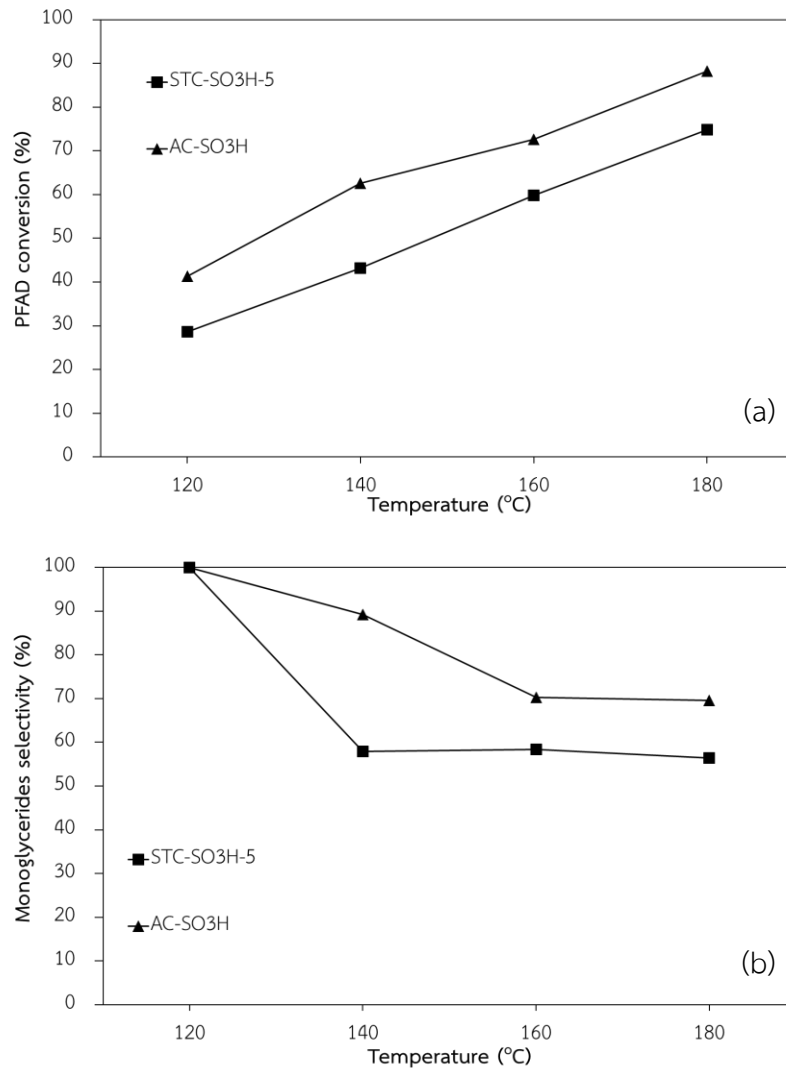
- 1) ปริมาณหมู่กรดซัลโฟนิคบนตัวเร่งปฏิกิริยา (STC-SO₃H-1, STC-SO₃H-2, STC-SO₃H-3) มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและกรดไขมันปาล์ม เนื่องจากหมู่กรดซัลโฟนิคเป็นหมู่กรดหลักที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา
- 2) ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิว (STC-SO₃H-3, STC-SO₃H-4, STC-SO₃H-5) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมขึ้นมีปริมาณตำแหน่งกรดสูงขึ้น (ดังผลในปริมาณตำแหน่งกรด) ซึ่งส่งผลอย่างมากต่อร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบ STC-SO₃H-5 กับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดชนิดเรซินเกรดทางการค้าคือ Amberlyst® 15 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมขึ้นมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามากกว่า Amberlyst® 15 เนื่องจาก STC-SO₃H-5 มีปริมาณตำแหน่งกรดสูง นอกจากนั้นคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบหลักมีสภาพไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) ส่งผลให้การสะสมและอุดตันของกลีเซอรอลและน้ำบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD เพิ่มขึ้น เนื่องจากสมดุลของปฏิกิริยาไปข้างหน้า

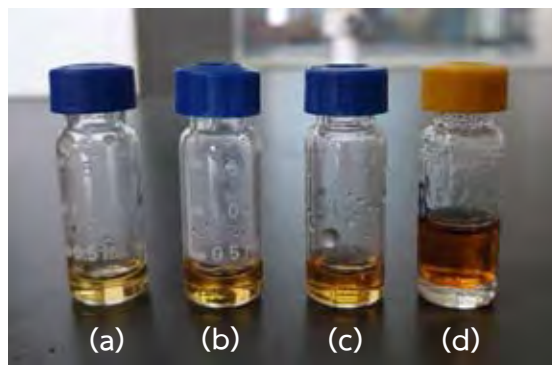
นอกจากนี้ เมื่อเปรียบเทียบ STC-SO₃H-5 กับตัวเร่งปฏิกิริยา AC-SO₃H พบว่า AC-SO₃H ยังมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมากกว่า เนื่องจาก AC-SO₃H เป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงมาก อีกทั้งยังมีปริมาณตำแหน่งกรดซัลโฟนิคที่สูงมากกว่า ส่งผลให้สารตั้งต้นสามารถสัมผัสกับตำแหน่งกรดได้มากขึ้นอีกด้วย

4.3.2 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

การศึกษาผลของอุณหภูมิ (120 – 180 องศาเซลเซียส) เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดในการสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรด์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ต่อค่าการเปลี่ยนของ PFAD และการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ (ดังรูปที่ 4.3) พบว่า ที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยาเดียวกัน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD มีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างมาก เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) ส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้ดีขึ้น และเพิ่มพลังงานให้กับโมเลกุลของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยากัน แต่เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์มีแนวโน้มลดลง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ของมอนอกลิเซอไรด์ต่ำลง (50 – 60%) เพราะมอนอกลิเซอไรด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องจาก PFAD เปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ตามลำดับ และยังส่งผลต่อสีของผลิตภัณฑ์ที่เข้มข้นจากสีเหลืองอ่อนเป็นน้ำตาลเข้ม (ดังรูปที่ 4.4) ส่วนการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของ Amberlyst® 15 ไม่สามารถเพิ่มได้เกิน 120 องศาเซลเซียส เนื่องจากโครงสร้างพอลิเมอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการเสื่อมสภาพ



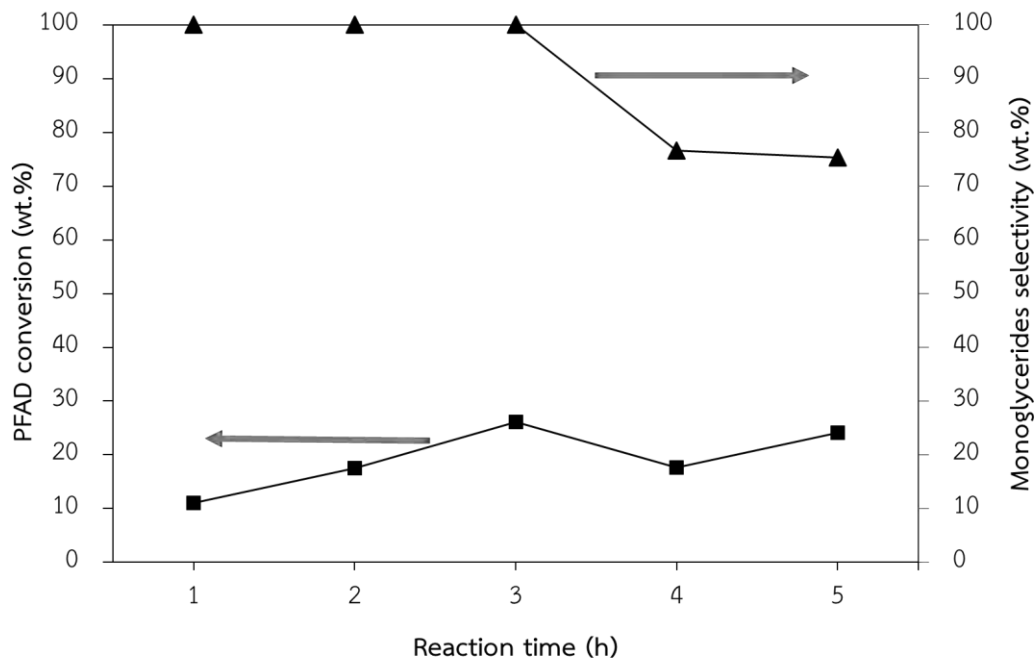
รูปที่ 4.3 (a) ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และ (b) ร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ PFAD = 2 ต่อ 1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5 wt.% ของปริมาณ PFAD; ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา = 3 ชั่วโมง



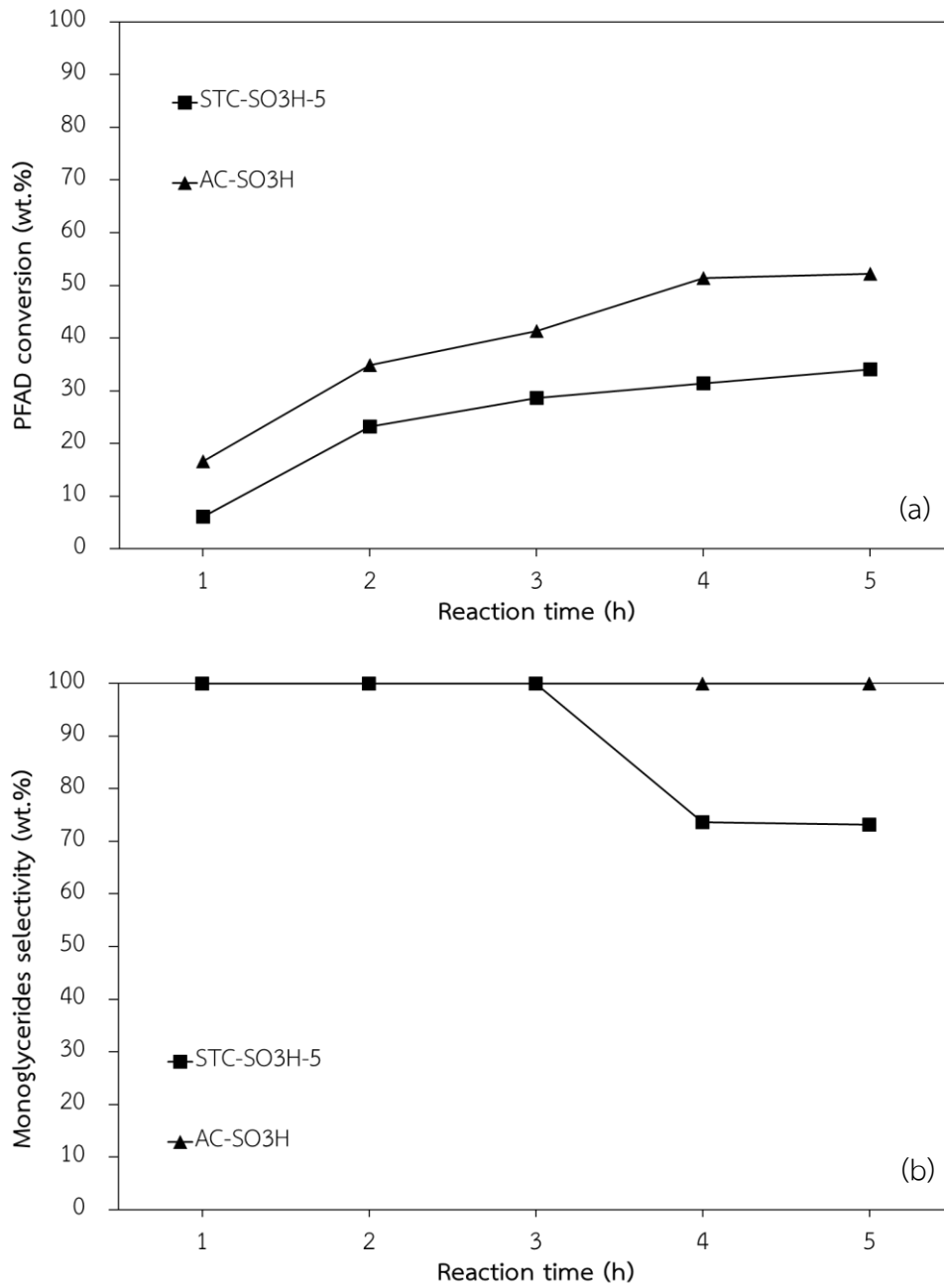
รูปที่ 4.4 ลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ STC-SO₃H-5 ภาวะปฏิกิริยา: ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง มีอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา (a) 120 องศาเซลเซียส (b) 140 องศาเซลเซียส (c) 160 องศาเซลเซียส (d) 180 องศาเซลเซียส

4.3.3 ผลของเวลาต่อการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

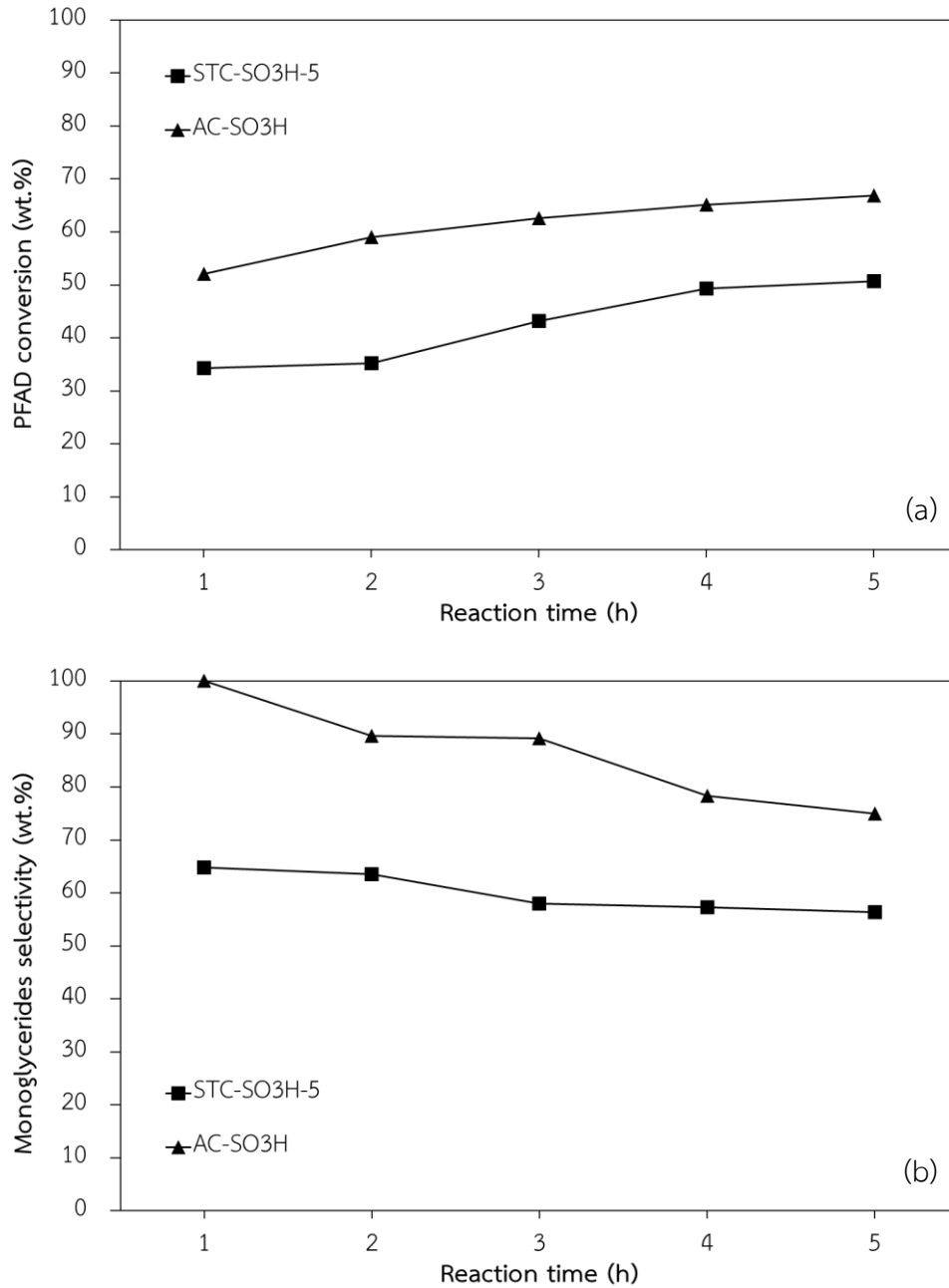
การศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ต่อร้อยละการเปลี่ยนและการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ จากรูปที่ 4.5 แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเรซินเกรดการค้า Amberlyst®15 พบว่า เมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ค่าการเปลี่ยนของ PFAD สูงขึ้นในช่วงแรกของการปฏิกิริยา แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาให้นานขึ้น การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่ง Amberlyst®15 ลดต่ำลงอธิบายได้ด้วยผลของน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by-product) จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน นำจะอุดตันและทำพันธะกับตำแหน่งกรด ในขณะที่การใช้ $\text{STC-SO}_3\text{H-5}$ และ $\text{AC-SO}_3\text{H}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ดังรูปที่ 4.6 – 4.9) เมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น พบว่าค่าการเปลี่ยนของ PFAD เพิ่มขึ้น เนื่องจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นคาร์บอนที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ซึ่งช่วยลดอันตรายกิริยาระหว่างน้ำกับตำแหน่งกรด และช่วยลดการอุดตันของน้ำในรูพรุนได้ ในขณะเดียวกัน นอกจากนี้เมื่อพิจารณาถึงค่าการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ พบว่า เมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้น ในระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีพ่นชุ่มมีค่าลดลงและแนวโน้มคงที่ (ประมาณ 60 – 70%) เนื่องจากขนาดของรูพรุนที่มีผลต่อการเลือกสรรมอนอกลิเซอไรด์ แต่ $\text{STC-SO}_3\text{H-5}$ ยังคงให้ค่าการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ที่น้อยกว่า $\text{AC-SO}_3\text{H}$



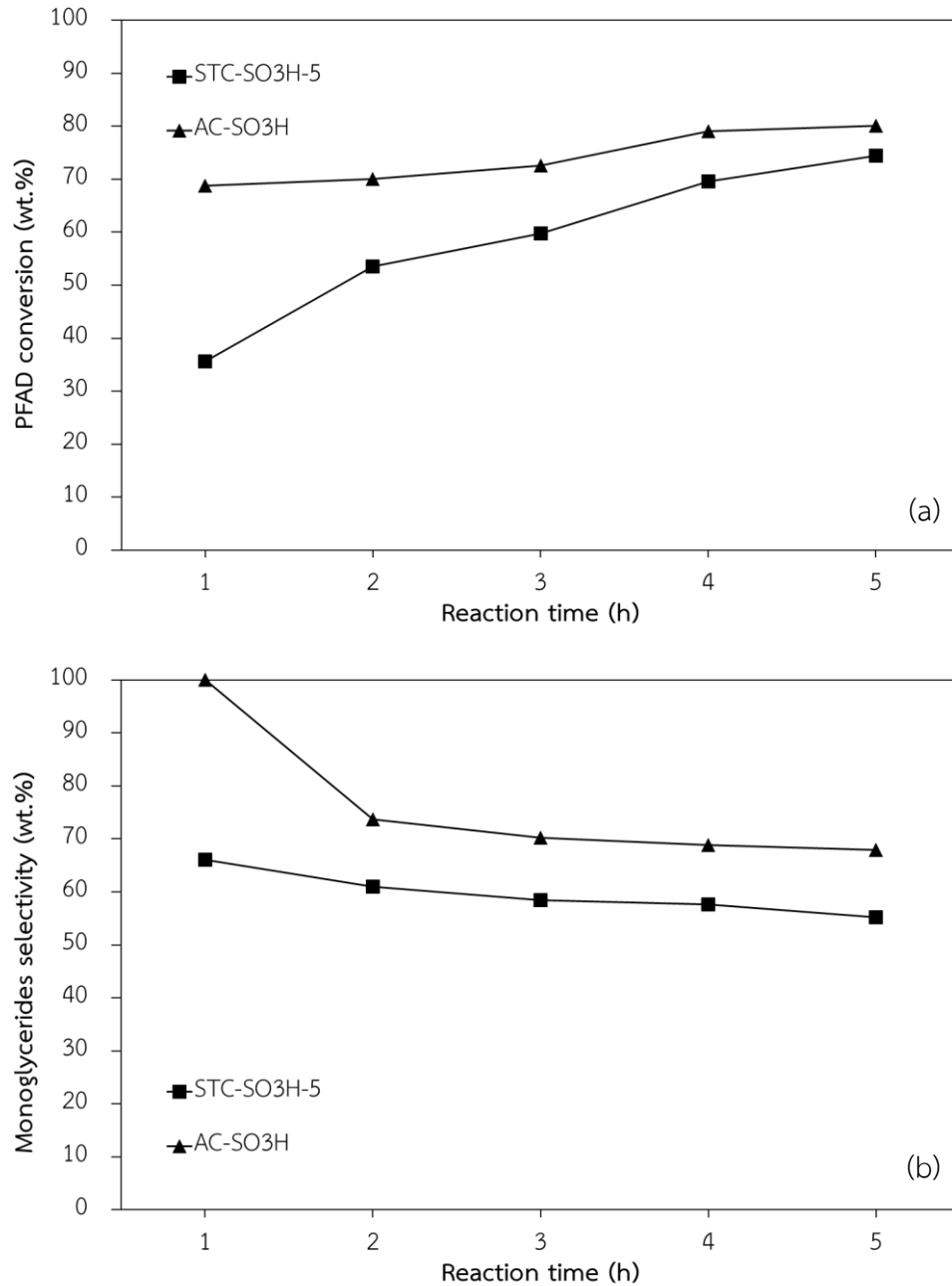
รูปที่ 4.5 (a) ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และ (b) ร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ PFAD = 2 ต่อ 1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา®Amberlyst 15 = 5 wt.% ของปริมาณ PFAD; อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 120 องศาเซลเซียส



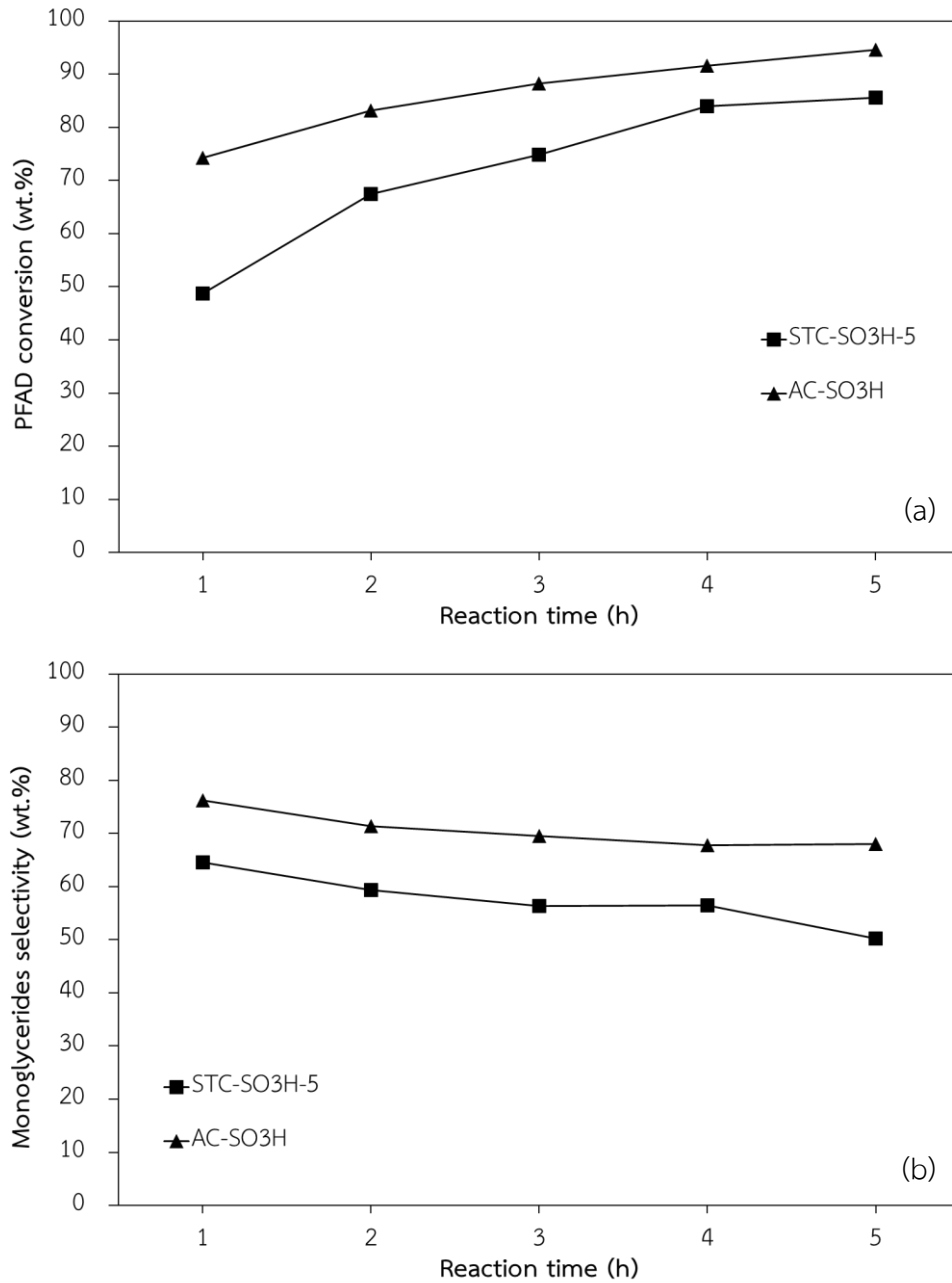
รูปที่ 4.6 (a) ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และ (b) ร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ PFAD = 2 ต่อ 1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5 wt.% ของปริมาณ PFAD; อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 120 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.7 (a) ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และ (b) ร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ PFAD = 2 ต่อ 1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5 wt.% ของปริมาณ PFAD; อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 140 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.8 (a) ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และ (b) ร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ PFAD = 2 ต่อ 1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5 wt.% ของปริมาณ PFAD; อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 160 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.9 (a) ร้อยละการเปลี่ยนของ PFAD และ (b) ร้อยละการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและ PFAD ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ PFAD = 2 ต่อ 1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5 wt.% ของปริมาณ PFAD; อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมคาร์บอนชนิดกรดจากถ่านกะลามะพร้าวเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยทำการปรับสภาพพื้นผิวของถ่านกะลามะพร้าวผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้สารละลายกรดฟอร์มิกร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และตัดแปรพื้นผิวของถ่านให้มีหมู่กรดซัลโฟนิคด้วยวิธีซัลโฟเนชัน โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10 โมลาร์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นศึกษาลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการศึกษา สามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. การปรับสภาพพื้นผิวของถ่านกะลามะพร้าว ส่งผลให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ คือ หมู่กรดคาร์บอกซิลิก (-COOH) และหมู่ไฮดรอกซิล (-OH)
2. การเพิ่มอุณหภูมิในการซัลโฟเนชัน ส่งผลให้คาร์บอนชนิดกรดมีปริมาณซัลเฟอร์และตำแหน่งกรดสูงขึ้น ซึ่งสามารถเรียงลำดับปริมาณซัลเฟอร์และตำแหน่งกรดได้ดังนี้ $STC-SO_3H-3 > STC-SO_3H-2 > STC-SO_3H-1$
3. การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายในการปรับสภาพพื้นผิวของถ่านกะลามะพร้าว ส่งผลให้ถ่านมีความว่องไวในการซัลโฟเนชันมากขึ้น รวมถึงปริมาณตำแหน่งกรดที่สูงมากขึ้นด้วย ซึ่งสามารถเรียงลำดับปริมาณซัลเฟอร์และตำแหน่งกรดที่ภาวะซัลโฟเนชันเดียวกัน ได้ดังนี้ $STC-SO_3H-5 > STC-SO_3H-4 > STC-SO_3H-3$

ดังนั้น $STC-SO_3H-5$ ที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวที่ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ และการทำซัลโฟเนชันที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส มีปริมาณซัลเฟอร์ 0.28 มิลลิโมลต่อกรัม และปริมาณตำแหน่งกรด 3.49 มิลลิโมลต่อกรัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เหมาะสมสำหรับใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและกรดไขมันปาล์ม

จากการทดลอง เมื่อนำคาร์บอนชนิดกรดมาทดสอบการเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตำแหน่งกรด อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ส่งผลโดยตรงต่อค่าการเปลี่ยนของ PFAD และค่าการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอล: PFAD = 2: 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt.% อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา $STC-SO_3H-5$ ให้ค่าการเปลี่ยนของ PFAD และการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ค่าเท่ากับ 35.3 และ 99.9% ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเรซินเกรดการค้า Amberlyst® 15 และใกล้เคียงกับ $AC-SO_3H$

5.2 ข้อเสนอแนะ

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมได้ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพังก์ชนิดกรดในการสังเคราะห์มอนอกลิเซอไรด์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและกรดไขมันปาล์ม พบว่า ยังสามารถปรับปรุงการปรับสภาพพื้นผิวถ่านกะลามะพร้าวโดยใช้สารละลายผสมของกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นได้ แต่ต้องใช้ความระมัดระวังในการทำทดลองเนื่องจากการออกซิไดซ์จะรุนแรงขึ้นจนเกิดการระเบิดได้ และอาจมีการซัลโฟเนชันที่อุณหภูมิสูงกว่า 120 องศาเซลเซียส แต่ไม่เกิน 150 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรดที่เตรียมได้มีปริมาณตำแหน่งกรดสูง ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่สามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาอื่น ๆ ได้ เช่น ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ปฏิกิริยาแอลคิเลชัน และปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน

นอกจากนี้ในขั้นตอนการเก็บสารตัวอย่างที่ได้จากการทดลอง ไม่ควรเก็บสารตัวอย่างไว้นานเกิน 3 วัน และเก็บสารตัวอย่างให้พ้นแสงแดด เนื่องจากสารตัวอย่างอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพ

เอกสารอ้างอิง

- [1] แนวโน้มธุรกิจ/อุตสาหกรรม ปี 2559-61 “อุตสาหกรรมปาล์มน้ำมัน”, วารสารทัน เพชรสีช่วง (<http://hnc.co.th/Files/Name2/CONTENT548891076487.pdf>)
- [2] C. Len, R. Luque, Continuous flow transformation of glycerol to valuable products: an overview, *Sustainable Chemical Process* 2 (2014) 1–12.
- [3] National Renewable Energy Laboratory (NREL), U.S. Department of Energy, <http://www.nrel.gov/biomass/>
- [4] A. Top, Production and utilization of palm fatty acid distillate (PFAD), *Lipid Technology* 22 (2010) 11-12.
- [5] วรารัตน์ เลิศสนเมธากุล, “กระบวนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนตจากกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล” สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2553.
- [6] Monoglycerides [online] available from: <https://en.wikipedia.org/wiki/Monoglyceride> [15 มีนาคม 2562]
- [7] Sufactant [online] available from: <https://www.sciencelearn.org.nz/images/1291-surfactants> [17 มีนาคม 2562]
- [8] กลีเซอรอล [online] available from: <https://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol> [13 มีนาคม 2562]
- [9] T. Gapor, Production and utilization of palm fatty acid distillate (PFAD), *Lipid technology* 22 (1) (2010) 11-13.
- [10] S.A.W. Nur, L.N.L Harrison, Y.M Choo, Production technology of biodiesel from palm fatty acid distillate using mild acid catalyst, *Journal of oil palm research* 27 (4) (2015) 352-359.
- [11] Crude Palm Oil Refinin Process (Physical & Chemical) [online] available from: http://www.palmoil extractionmachine.com/product/palm_kernel_oil_refinery/palm_kernel_oil_refining_process_446.html [13 มีนาคม 2562]
- [12] ศิริกานต์ สัตถวิชัยพิชญ์ “เทคโนโลยีการกลั่นน้ำมันปาล์มบริโภค” หน่วยเฉพาะทางด้านเทคโนโลยีการแปรรูปปาล์มน้ำมัน ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ 2558.
- [13] T.Y. Wibowo, R. Zakaria, A.Z. Abdullah, Selective glycerol esterification over organomontmorillonite catalysts, *Sains Malaysiana* 39 (5) (2016) 811-816.
- [14] Reaction mechanism for the Fischer esterification [online] available from: <http://fs.huntingdon.edu/jberch/classes/Orgllab/3Fischer%20Esterification.pdf> [15 มีนาคม 2562]
- [15] Fischer esterification [online] available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Fischer-Speier_esterification [15 มีนาคม 2562]

- [16] C.A. Ferreti, S. Fuente, R. Ferullo, N. Castellani, C.R. Apesteguia, J.I Di Cosimo, Monoglyceride synthesis glycerolysis of methyl oleate on MgO: Catalytic and DFT study of the active site, *Applied Catalysis A: General* (2012) 322-331.
- [17] W. Kaewthong, S. Sirisansaneeyakul, P. Prasetsan, A. H-Kittikun, Continuous production of monoacylglycerols by glycerolysis of palm olein with immobilized lipase, *Process Biochemistry* 40 (2005) 1525-1530.
- [18] Distillated monoglycerides [online] available from: <https://www.sms-vt.com/industries-applications/oils-fats-oleochemicals/monoglyceride-distillation/> [17 มีนาคม 2562]
- [19] นพิตา หิณูชีระนันท์ และคณะ. 2556. “เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา”, กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [20] วรพงษ์ พูลสวัสดิ์ “การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาริวินซ์ชนิดกรดจากยางวัลคาไนซ์สำหรับเอสเทอร์ิฟิเคชัน” ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2556.
- [21] ฉวีวรรณ เพ็งพิทักษ์ “ถ่านกัมมันต์” กองเคมีภัณฑ์และผลิตภัณฑ์อุปโภค กรมวิทยาศาสตร์บริการ 2562.
- [22] F. Guo, Z. Fang, C.C. Xu, R.L. Smith Jr., Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels, *Progress in Energy and Combustion Science* (2012) 1-19
- [23] P.S. Kong, M.K. Aroua, W.M.A. Wan Daud, H.V. Lee, P. Cognet, Y. Peres, Catalytic role of solid acid catalyst in glycerol acetylation for the production of bio-additives: a review, *RSC Advances* 6 (2016) 68885-68905.
- [24] Q. Xinhua, L. Youfen, Y. Lulu, L. Richard, Jr. Smith, One-step preparation of carbonaceous solid acid catalysts by hydrothermal carbonization of glucose for cellulose hydrolysis, *Catalysis Communications* 57 (2014) 50-54.
- [25] Individual step of heterogenous catalyst [online] available from: https://www.researchgate.net/figure/Individual-steps-of-a-simple-heterogeneous-catalytic-fluid-solid-reaction-A-1-A-2_fig1_221913296 [18 มีนาคม 2562]
- [26] K. Ngaosuan, J.G. Goodwin Jr., P. Prasertdham, A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification, *Renewable Energy* 86 (2016) 262-269.
- [27] I.F. Nata, M.D. Putra, C. Irawan, C.K. Lee, Catalytic performance of sulfonated carbon-based solid acid catalyst on esterification of waste cooking oil for biodiesel production, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) 2171-2175.
- [28] W.W. Mar, E. Somsook, Sulfonic-functionalized carbon catalyst for esterification of high free fatty acid, *Procedia Engineering* 32 (2012) 212-218.
- [29] Zhang, J., et al., Oxidation of natural rubber using a sodium tungstate/acetic acid/ hydrogen peroxide catalytic system. *Polymer Degradation and Stability* 95(6) (2010) 1077-1082.

- [30] Choi, J.K., Y.-K. Chang, S. Yeap Hong, Catalyst oxidation of aldehydes to carboxylic acids with hydrogen peroxide as oxidant. *Tetrahedron Letters* 29(16) 1967-1970.
- [31] Ahmad F, Lookman I, Umer R, Yun H. Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst from palm kernel shell and bamboo. *Energy Conversion and Management* 181 (2019) 562-570
- [32] R. Zhong, B.F. Sels, Sulfonated mesoporous carbon and silica-carbon nanocomposites for biomass conversion, *Applied Catalysis B: Environmental* 236 (2018) 518–54

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณที่เกี่ยวข้องกับลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนชนิดกรด

1. การคำนวณหาปริมาณสารที่ใช้ในขั้นตอนการปรับสภาพพื้นผิว (Pretreatment)

การปรับสภาพพื้นผิวของถ่านกะลามะพร้าว ด้วยสารละลายของกรดฟอร์มิกผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดฟอร์มิกต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30%) เท่ากับ 1:1 โดยมีวิธีการคำนวณปริมาณในการเตรียม ดังนี้

ขั้นที่ 1 หาความเข้มข้นของสารละลายแต่ละชนิด

$$\text{ความเข้มข้น (โมลต่อลิตร)} = \frac{10 \times \text{ร้อยละโดยมวล} \times \text{ความหนาแน่น}}{\text{มวลโมเลกุล}} \quad (ก1)$$

1.1) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ร้อยละ 30% โดยมวล

มีความหนาแน่น 1.11 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีมวลโมเลกุล 34

$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์} &= \frac{10 \times 30 \times 1.11}{34} \\ &= 9.79 \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

1.2) กรดฟอร์มิก (HCOOH) ร้อยละ 98% โดยมวล

มีความหนาแน่น 1.22 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีมวลโมเลกุล 46

$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้นกรดฟอร์มิก} &= \frac{10 \times 98 \times 1.22}{46} \\ &= 25.99 \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

ขั้นที่ 2 หาปริมาณที่ใช้ในการเตรียมสารละลายผสม ในอัตราส่วน 1:1 โดยโมล

ตัวอย่าง : การปรับสภาพพื้นผิวของถ่านกะลามะพร้าวที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร (STC-B)

2.1) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30% โดยมวล) เข้มข้น 9.79 โมลต่อลิตร

สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30%) มีเนื้อสาร (H_2O_2) 9.79 โมล ในปริมาตร 1000 มิลลิลิตร

ต้องการเนื้อสาร (H_2O_2) 0.1 โมล ต้องนำสารละลายเข้มข้นปริมาตร = 10.21 มิลลิลิตร

2.2) กรดฟอร์มิก (98% โดยมวล) เข้มข้น 25.99 โมลต่อลิตร

กรดฟอร์มิก (98%) มีเนื้อสาร (HCOOH) 25.99 โมล ในปริมาตร 1000 มิลลิลิตร

ต้องการเนื้อสาร (HCOOH) 0.1 โมล ต้องนำสารละลายเข้มข้นมาปริมาตร = 3.847 มิลลิลิตร

2. การคำนวณหาปริมาณตำแหน่งกรดด้วยการไทเทรตย้อนกลับ (Back titration)

งานวิจัยนี้หาปริมาณตำแหน่งกรดของตัวอย่างที่ผ่านการซัลโฟเนชันแล้ว ด้วยวิธีการไทเทรตย้อนกลับด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการ (ก2)

$$\text{ปริมาณตำแหน่งกรด (มิลลิโมลต่อกรัม)} = \frac{(A - B) \times C}{D} \quad (\text{ก2})$$

- เมื่อ
- A คือ ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH เริ่มต้น (โมลาร์)
 - B คือ ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH หลังการทำปฏิกิริยา (โมลาร์)
 - C คือ ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้ทำปฏิกิริยา (มิลลิลิตร)
 - D คือ น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ (กรัม)

ตัวอย่าง : ถ่านกะลามะพร้าวที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวและซัลโฟเนชัน (STC-SO₃H-5)

ข้อมูลที่ได้รับจากการไทเทรต

ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH เริ่มต้น (A)	=	0.01	โมลาร์
ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH หลังการทำปฏิกิริยา (B)	=	0.00288	โมลาร์
ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้ทำปฏิกิริยา (C)	=	20	มิลลิลิตร
น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ (D)	=	0.04	กรัม

ดังนั้นปริมาณตำแหน่งกรดในตัวเร่งปฏิกิริยานี้เท่ากับ

$$\text{ปริมาณตำแหน่งกรด (มิลลิโมลต่อกรัม)} = \frac{(0.01 - 0.00288) \times 20}{0.04}$$

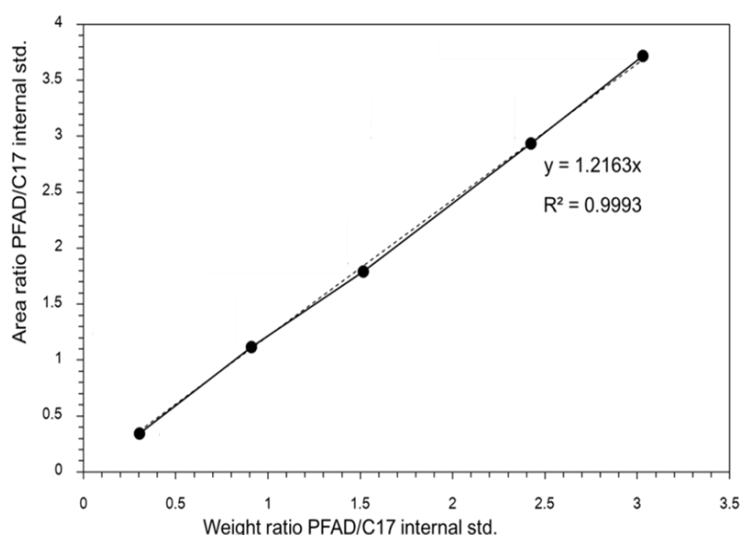
$$\therefore \text{ปริมาณตำแหน่งกรดของ STC-SO}_3\text{H-5} = 3.41 \text{ มิลลิโมลต่อกรัม}$$

ภาคผนวก ข

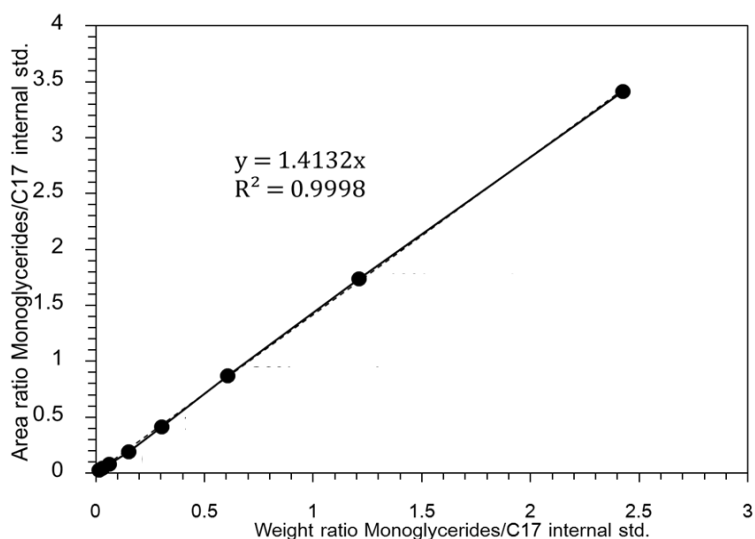
การสร้างกราฟสอบเทียบ (Calibration curve)

การสร้างกราฟสอบเทียบ (calibration curve) สำหรับวิเคราะห์ปริมาณสารในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและกรดไขมันปาล์มสามารถสร้างได้จากการนำสารมาตรฐานที่มีความบริสุทธิ์สูงปริมาณต่าง ๆ มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนน้ำหนักสารตัวอย่างกับพื้นที่ใต้กราฟในโครมาโทแกรมโดยเทียบกับสารมาตรฐานภายใน คือ เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (methyl heptadecanoate, C17)

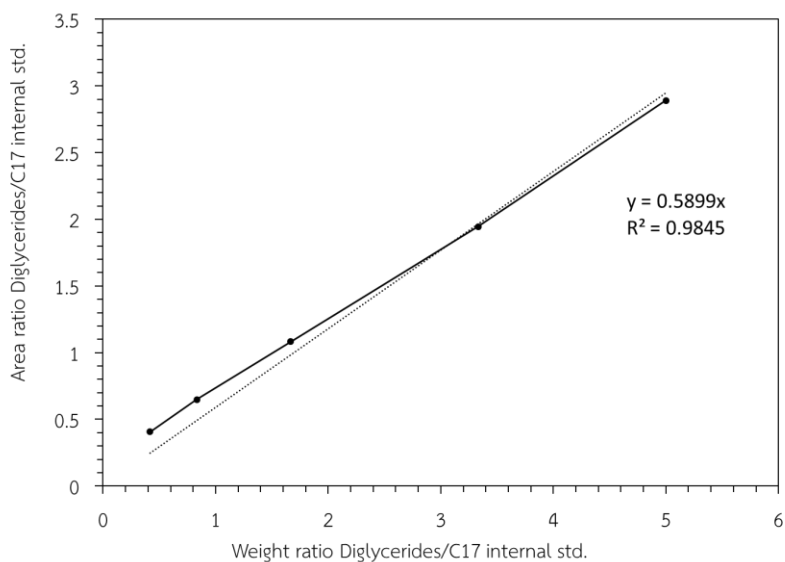
เมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟโดยให้แกน X แสดงอัตราส่วนของน้ำหนักสารต่อสารมาตรฐานภายใน และแกน Y แสดงอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟต่อสารมาตรฐานภายใน ได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ดังรูปที่ ข.1 – ข.4



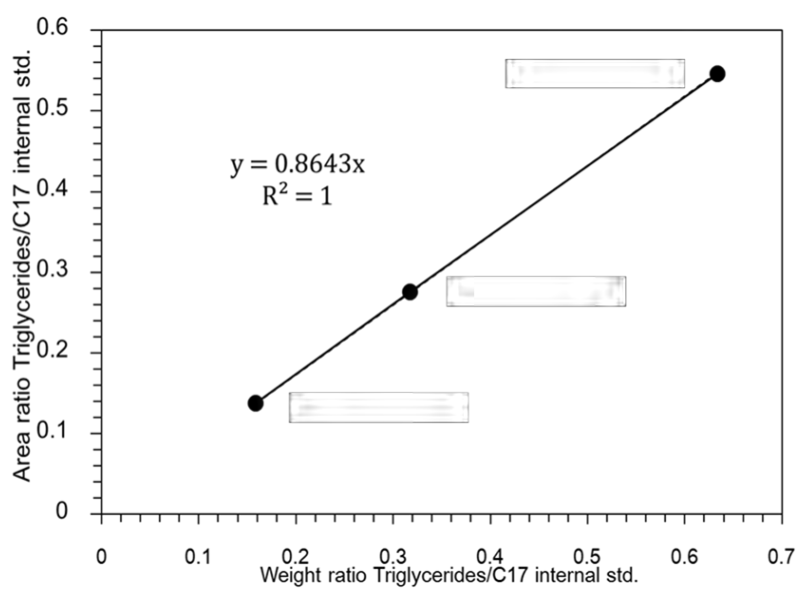
รูปที่ ข.1 กราฟสอบเทียบของกรดไขมันปาล์ม (PFAD)



รูปที่ ข.2 กราฟสอบเทียบของมอนกลีเซอไรด์



รูปที่ ข.3 กราฟสอบเทียบของไดกลีเซอไรด์



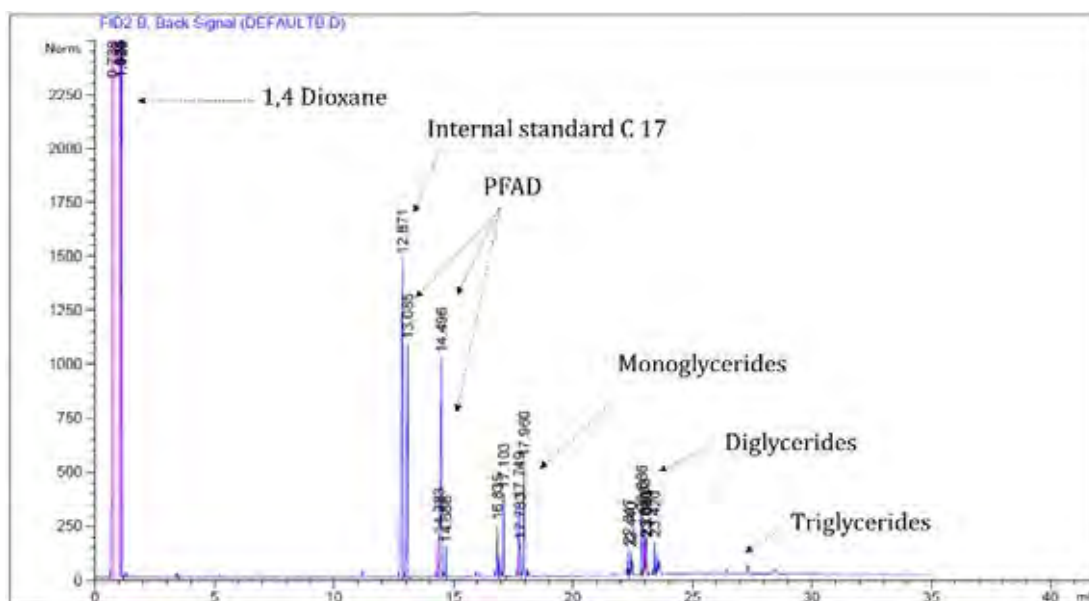
รูปที่ ข.4 กราฟสอบเทียบของไตรกลีเซอไรด์

จากรูป ข.1 – ข.4 พบว่ากราฟสอบเทียบที่ได้มีค่าอาร์สแควร์มากกว่า 0.9 สรุปได้ว่ากราฟสอบเทียบนี้มีความแม่นยำและสามารถนำไปวิเคราะห์ในเชิงปริมาณได้

ภาคผนวก ค

โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

โครมาโทแกรมของสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและกรดไขมันปาล์ม รวมถึงสารมาตรฐานภายใน พบว่าพีคของสารตั้งต้น 13.085, 14.496, 14.688 คือ กรดไขมันปาล์ม เนื่องจากองค์ประกอบในน้ำมันปาล์มมีสายคาร์บอนแตกต่างกัน ส่วนผลิตภัณฑ์ตัวแรกที่เกิดขึ้นคือมอนอกลิเซอไรด์ จะมีพีคขึ้นในช่วง 16 – 18 นาที ไดกลิเซอไรด์ พีคขึ้นในช่วง 22 – 24 นาที และผลิตภัณฑ์ตัวสุดท้ายคือไตรกลิเซอไรด์ พีคขึ้นในช่วง 26 – 27 นาที โดยมีพีคของสารมาตรฐานภายใน (C17) ขึ้นที่ 12.871 นาที



รูปที่ ค.1 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและกรดไขมันปาล์ม

ภาคผนวก ง
การคำนวณการเปลี่ยนของกรดไขมันปาล์ม
และการเลือกสรรต่อมอนอกลิเซอไรด์ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

การเปลี่ยนของกรดไขมันปาล์มและการเลือกเกิดต่อมอนอกลิเซอไรด์สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟในโครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์ ดังนี้

พื้นที่ใต้กราฟของพีคต่างๆ ในโครมาโทแกรมของสารจากตัวอย่างปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ที่ภาวะอัตราส่วนโมลของกลีเซอรอล: PFAD = 2: 1 อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา STC-SO₃H-4 ปริมาณ 5 wt.% ของ PFAD มีดังนี้

กรดไขมันปาล์ม (PFAD)	=	21177.5811	ตารางหน่วย
มอนอกลิเซอไรด์	=	925.8337	ตารางหน่วย
สารมาตรฐานภายใน (C17)	=	7605.9155	ตารางหน่วย

1. การคำนวณการเปลี่ยนของกรดไขมันปาล์ม (PFAD conversion)

สมการจากกราฟสอบเทียบของกรดไขมันปาล์ม คือ

$$y = 1.2163x \quad (ง1)$$

เมื่อ x คือ น้ำหนักของกรดไขมันปาล์มต่อสารมาตรฐานภายใน

y คือ พื้นที่ใต้กราฟของกรดไขมันปาล์มต่อสารมาตรฐานภายใน

จากข้อมูลที่ได้อ้างอิง จะได้ว่า $x = (21177.5811/7605.9155)/1.2163 = 2.2892$

ซึ่งน้ำหนักของสารมาตรฐานภายในที่ใช้ คือ 0.00329 กรัม

ดังนั้น อัตราส่วนของกรดไขมันปาล์มต่อสารมาตรฐานภายใน (x) = น้ำหนัก PFAD/น้ำหนัก C17

$$\therefore \text{น้ำหนักกรดไขมันปาล์มที่เหลือ (PFAD)} = 2.2892 \times 0.00329 = 0.00733 \text{ กรัม}$$

สมการการเปลี่ยนของกรดไขมัน ดังสมการ (ง2)

$$\text{Conversion (wt.\%)} = \frac{A - B}{A} \times 100 \quad (ง2)$$

เมื่อ A คือ น้ำหนักของกรดไขมันปาล์มเริ่มต้นที่เราสนใจในร้อยละ

B คือ น้ำหนักของกรดไขมันปาล์มหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา

ดังนั้น จากข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี

$$\text{น้ำหนักของกรดไขมันปาล์มเริ่มต้น (A)} = 0.00956 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักของกรดไขมันปาล์มหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา (B)} = 0.00733 \text{ กรัม}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{การเปลี่ยนของกรดไขมัน (PFAD conversion)} &= \frac{0.00956 - 0.00733}{0.00956} \times 100 \\ &= 23.3 \text{ wt.}\% \end{aligned}$$

2. การคำนวณการเลือกสรรของมอนอกลิเซอไรด์ (Monoglycerides selectivity)

สมการจากกราฟสอบเทียบของมอนอกลิเซอไรด์ คือ

$$y = 1.4132x \quad (ง3)$$

เมื่อ x คือ น้ำหนักของมอนอกลิเซอไรด์ต่อสารมาตรฐานภายใน

y คือ พื้นที่ใต้กราฟของมอนอกลิเซอไรด์ต่อสารมาตรฐานภายใน

จากข้อมูลที่ได้เบื้องต้น จะได้ค่า $x = (925.8337/7605.9155)/1.4132 = 0.086135$

ซึ่งน้ำหนักของสารมาตรฐานภายในที่ใช้ คือ 0.00329 กรัม

ดังนั้น อัตราส่วนของมอนอกลิเซอไรด์ต่อสารมาตรฐานภายใน (x) = น้ำหนัก PFAD/น้ำหนัก C17

$$\therefore \text{น้ำหนักมอนอกลิเซอไรด์ที่เกิดขึ้น} = 0.086135 \times 0.00329 = 0.000283 \text{ กรัม}$$

สมการผลได้ของมอนอกลิเซอไรด์ ดังสมการ (ง4)

$$\text{Yield (wt.\%)} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (ง4)$$

เมื่อ A คือ น้ำหนักของมอนอกลิเซอไรด์ที่เกิดขึ้นหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา

B คือ น้ำหนักของมอนอกลิเซอไรด์ที่เราสนใจในร้อยละ

ดังนั้น จากข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี

น้ำหนักของมอนอกลิเซอไรด์ที่เกิดขึ้นหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา (A) = 0.00960 กรัม

น้ำหนักของกรดไขมันปาล์มหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา (B) = 0.000283 กรัม

$$\begin{aligned} \therefore \text{ผลได้ของมอนอกลิเซอไรด์ (monoglycerides yield)} &= \frac{0.000283}{0.00960} \times 100 \\ &= 2.95 \text{ wt.}\% \end{aligned}$$

สมการการเลือกจำเพาะต่อมอนอกลิเซอไรด์ ดังสมการ (ง5)

$$\text{Selectivity (wt.\%)} = \left(\frac{\text{Yield}_{\text{Mono}}}{\text{Yield}_{\text{Mono}} + \text{Yield}_{\text{Di}} + \text{Yield}_{\text{Tri}}} \right) \times 100 \quad (ง5)$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{การเลือกจำเพาะต่อมอนอกลิเซอไรด์ (monoglycerides selectivity)} &= \frac{2.95}{2.95 + 0 + 0} \times 100 \\ &= 100 \text{ wt.}\% \end{aligned}$$