



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งที่ได้จากปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของเซลลูโลสเพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

โดย

ดร. พรสวรรค์ อมรศักดิ์ชัย และคณะ

พฤษภาคม 2555

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งที่ได้จากปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของเซลลูโลสเพื่อใช้ในการ
ผลิตไบโอดีเซล

คณะผู้วิจัย

1. ดร. พรสวรรค์ อมรศักดิ์ชัย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
2. ดร. อนุสรณ์ วรสิงห์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
3. นางสาวอมรรัตน์ ม่วงอ่อน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สนับสนุนโดยงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาและเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ที่ไม่เป็นเนื้อเดียว (heterogeneous catalyst) ที่ได้จากวัสดุธรรมชาติ (เซลลูโลส) ซึ่งเส้นใยเซลลูโลสมักเป็นของเหลือทิ้งจากการทำเกษตรกรรมที่มีปริมาณมากสามารถหาได้ง่ายในท้องถิ่น (พืชปลูก) เช่น ใยกล้วย ปอ ป่าน และ สับปะรด เป็นต้น โดยเซลลูโลสดังกล่าวต้องผ่านการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพื่อให้ได้กลูโคสก่อน แล้วจึงเปลี่ยนหมู่ปลายที่เป็น $-OH$ ให้เป็น $-SO_3H$ เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ข้อดีประการหนึ่งของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกับสาร คือสามารถนำกลับมาใช้งานใหม่ได้ หรือสามารถใช้ซ้ำได้อีกนั่นเอง และสามารถแยกกลีเซอรอลออกจากเอสเทอร์ได้ง่าย เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แต่อย่างไรก็ตามรายงานในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกันยังมีน้อยมาก และมีจำกัดอยู่เพียงไม่กี่ชนิด เช่นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำตาล แนนฟิออน และ การใช้กัวนิดีนส์ ร่วมกับพอลิเมอร์อินทรีย์

ได้เตรียมวัสดุรองรับจากเส้นใยกล้วยที่ได้ผ่านการแยกเซลลูโลสออกจากลิกนิน ด้วยกระบวนการทางเคมี ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR แสดงให้เห็นว่ามีลิกนินบางส่วนถูกกำจัดออกไป อย่างไรก็ตามเมื่อนำเส้นใยกล้วยดังกล่าวมาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส แล้วพบว่าปริมาณของหมู่กรดที่ได้มีค่าน้อยมาก ซึ่งเป็นการยากที่ทำให้หมู่ปลายเปลี่ยนเป็นกรดซัลโฟนิกด้วยการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน คณะผู้วิจัยจึงได้ทดลองใช้ใยุ่น และใยจากดอกกรักซึ่งมีปริมาณของเซลลูโลสอยู่มากกว่าและไม่ต้องผ่านการกำจัดลิกนิน โดยนำมาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส การคาร์บอนเซชันแบบไม่สมบูรณ์ และการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน โดยในงานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของ (1) เส้นใยธรรมชาติจากใยุ่น และใยดอกกรัก ด้วยการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ตามด้วยปฏิกิริยาคาร์บอนเซชันแบบไม่สมบูรณ์ และปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (2) น้ำตาล ที่เตรียมจากปฏิกิริยาคาร์บอนเซชันแบบไม่สมบูรณ์ และตามด้วยปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

จากผลการทดลองสามารถเปรียบเทียบผลของปริมาณของหมู่ SO_3H ด้วยการไทเทรตแบบย้อนกลับที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาจากใยุ่น ใยดอกกรัก และน้ำตาลกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าคือ Amberlyst-15 พบว่ามีความเข้มข้นเท่ากับ 1.6614, 0.8980, 0.9988 และ 2.6102 mmol/g ตามลำดับ และค่าที่ได้สอดคล้องกับปริมาณของ S ที่วิเคราะห์ได้จากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค CHNS analyzer พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใยดอกกรัก ใยุ่น น้ำตาล และ Amberlyst-15 มีองค์ประกอบของซัลเฟอร์ 4.85, 2.79, 2.90 และ 15.54 %wt ตามลำดับ นอกจากนี้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR สามารถยืนยันหมู่ $-O-SO_3H$ stretching ซึ่งมีตำแหน่งของสัญญาณเกิดขึ้นที่ประมาณ 1700 และ 1200 cm^{-1} แม้ว่า Amberlyst-15 จะมีปริมาณกรดที่สูงที่สุด แต่สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานเอสเทอร์ฟิเคชันเกิดขึ้นที่ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิไม่เกิน 85°C ซึ่งทำให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ไม่ดี

เมื่อทดสอบกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิก และปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันสบูดำในการใช้งานครั้งแรกสามารถเกิดเป็นไบโอดีเซลได้ดี อย่างไรก็ตามเมื่อมีการนำมาใช้ซ้ำยังพบว่าความสามารถในการใช้ซ้ำนั้นยังอยู่ในเกณฑ์ที่ไม่ดีมาก เนื่องจากปริมาณของอัคริลเอสเทอร์ที่ได้มีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อจำนวนการใช้ซ้ำมากขึ้น เนื่องมาจากการหลุดของหมู่กรดซัลโฟนิก

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : R2554B077
 ชื่อโครงการ : ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งที่ได้จากปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของเซลลูโลสเพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซล
 ชื่อนักวิจัย : นางพรสวรรค์ อมรศักดิ์ชัย
 อีเมลล์ : pornsawana@nu.ac.th
 ระยะเวลาโครงการ : 1 ธันวาคม 2553 – 30 พฤศจิกายน 2554

ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งสองชนิดจากเส้นใยธรรมชาติได้ถูกเตรียมจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส และการทำปฏิกิริยาคาร์บอนเซชันแบบไม่สมบูรณ์ และตามด้วยปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน โดยได้เลือกใช้เส้นใยธรรมชาติจากไยุ่นและไยดอกกรัก สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยการประมาณของหมู่กรดซัลโฟนิกด้วยวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ การหาธาตุองค์ประกอบ การตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR โดยได้เปรียบเทียบกับ Amberlyst-15 และ กรดซัลฟูริก จากผลการวิเคราะห์ปริมาณของหมู่ SO_3H ด้วยการไทเทรตแบบย้อนกลับพบว่าไยดอกกรัก ไยุ่น และ น้ำตาล พบว่ามีความเข้มข้นเท่ากับ 1.6614, 0.8980 และ 0.9988 mmol/g ตามลำดับ จากผลการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการทำซัลโฟเนชันบนเส้นใยดอกกรักนั้นมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด เนื่องจากมีปริมาณของหมู่กรดที่มากกว่า และมีความเสถียรมากกว่าเส้นใยไยุ่น ในงานวิจัยนี้ได้ติดตามการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกและปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำกับเมทานอลด้วยการใช้เทคนิคเอ็นเอ็มอาร์ (^1H และ ^{13}C) ซึ่งจากพื้นที่ของสัญญาณของตำแหน่งโปรตอนในเมทิลเอสเทอร์และ $\alpha\text{-CH}_2$ ทำให้ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงปริมาณ (คิดเป็น %) ของน้ำมันสบู่ดำที่เปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) ได้

คำสำคัญ: ไบโอดีเซล/ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง/เอ็นเอ็มอาร์

Abstract

Project code : R2554B077
Title : Novel sulfonated cellulose solid acid catalyst for biodiesel production
Researcher : Mrs. Pornsawan Amornsakchai
e-mail address : pornsawana@nu.ac.th
Project period : 1st Decmber 2010 – 30th November 2011

Two solid acid catalysts from natural fibers were prepared by the hydrolysis and incomplete carbonization, and then followed by sulfonation. Natural fibers from Calotropis gigantean (Giant Indian Milkweed) and Kapok (White silk cotton) were studied. The properties of these catalysts were investigated in details using back titration method, elemental analysis and FT-IR, compared with Amberlyst-15 and homogeneous catalyst (H_2SO_4). The acid concentrations (sulfonic group: SO_3H) on heterogeneous catalysts from Calotropis gigantean fiber, cotton fiber, and sugar were 1.6614, 0.8980 และ 0.9988 mmol/g respectively. The sulfonated Calotropis gigantean catalyst showed the highest catalytic activity. This was due to the high density and stability of its acid sites. In this work, NMR (^1H and ^{13}C) was used to monitor the esterification of oleic acid and transesterification of Jatropha oil with methanol. According to ^1H NMR, the integrated intensities of methyl ester protons and $\alpha\text{-CH}_2$ allow the calculation of the converted amount (in %) of Jatropha oil to methyl ester (biodiesel).

Keyword: Biodiesel/Solid acid catalyst/NMR

สารบัญ

	หน้า
บทสรุปผู้บริหาร.....	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญ	ง
1. บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มา	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2. วิธีการดำเนินงาน.....	7
2.1 สารเคมี และอุปกรณ์.....	7
2.1.1 สารเคมี.....	7
2.1.2 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือวิทยาศาสตร์.....	7
2.2 วิธีการทดลอง.....	8
2.2.1 เตรียมจากวัสดุรองรับที่เป็นเส้นใยจากใยกล้วย.....	8
2.2.2 เตรียมจากวัสดุรองรับที่เป็นเส้นใย.....	9
2.2.3 เตรียมจากวัสดุรองรับที่เป็นน้ำตาล.....	10
2.3 การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	10
3. ผลการทดลองและการวิเคราะห์	12
3.1 การเตรียมเส้นใยธรรมชาติจากใยกล้วย.....	12
3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง	15
3.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่เตรียมได้	21
3.3.1 เมทิลโอเลเอทจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิก	21
3.3.2 เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันสุดำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน.....	24
4. สรุปผลการทดลอง.....	25
5. เอกสารอ้างอิง.....	26
ผลงานที่ได้จากงานวิจัยนี้.....	28

1.

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มา

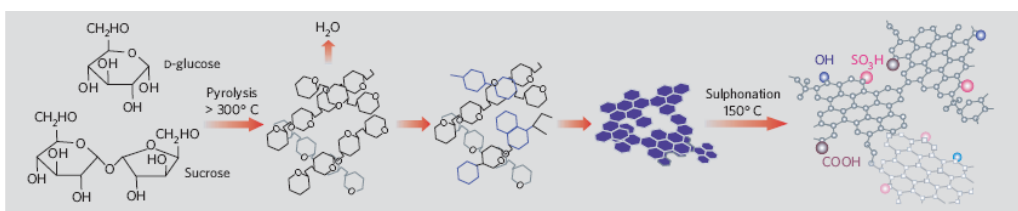
ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกของน้ำมันดีเซลที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในช่วงหลายทศวรรษที่ผ่านมา ซึ่งไบโอดีเซลที่ได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืช (vegetable oil) ซึ่งมีไตรกลีเซอรอล (triglycerol) เป็นองค์ประกอบหลัก กับแอลกอฮอล์ (นิยมใช้เมทานอล) ได้สารผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า อัลคิลเอสเทอร์ (สารประกอบเอสเทอร์ของกรดไขมัน) โดยเป็นที่ทราบกันอยู่แล้วว่าปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเกิดได้ช้ามากหากไม่ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถใช้ได้ทั้งชนิดที่เป็นกรดและเบส แต่เบส (NaOH) เป็นที่นิยมมากกว่าเนื่องจากมีราคาถูกและเกิดได้เร็วกว่า แต่ปัญหาอย่างหนึ่งของการใช้ตัวเร่งชนิดเบสกับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีปริมาณมาก คือการเกิดสบู่ระหว่างการทำปฏิกิริยา ทำให้ปริมาณของอัลคิลเอสเทอร์ที่ได้ลดลง แม้ว่าปัญหาดังกล่าวสามารถแก้ไขได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด (H_2SO_4 หรือ HCl) แต่ยังคงมีอีกปัญหาในเรื่องของการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อการเกิดปฏิกิริยาได้สิ้นสุดลง ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้นนั้นเป็นแบบเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้น ซึ่งในขั้นตอนดังกล่าวต้องมีการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นั้นเป็นกลางก่อน ส่งผลต่อปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมคือเรื่องของการกำจัดน้ำเสีย นอกจากนี้เมื่อแยกออกมาได้ก็ไม่สามารถนำกลับไปใช้ซ้ำได้

จากที่กล่าวมาข้างต้น จึงทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาและเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ที่ไม่เป็นเนื้อเดียว (heterogeneous catalyst) ที่ได้จากวัสดุธรรมชาติ (เซลลูโลส) ซึ่งเส้นใยเซลลูโลสมักเป็นของเหลือทิ้งจากการทำเกษตรกรรมที่มีปริมาณมากสามารถหาได้ง่ายในท้องถิ่น (พืชปลูก) เช่น ใยกล้วย ปอ ป่าน และ สับปะรด เป็นต้น โดยเซลลูโลสดังกล่าวต้องผ่านการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพื่อให้ได้กลูโคสก่อน แล้วจึงเปลี่ยนหมู่ปลายที่เป็น $-\text{OH}$ ให้เป็น $-\text{SO}_3\text{H}$ เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด

นอกจากนี้ข้อดีอีกประการหนึ่งของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกับสาร คือสามารถนำกลับมาใช้งานใหม่ได้ หรือสามารถใช้ซ้ำได้อีกนั่นเอง และสามารถแยกกลีเซอรอลออกจากเอสเทอร์ได้ง่าย เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม [1-5] แต่อย่างไรก็ตามรายงานในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกันยังมีน้อยมาก และมีจำกัดอยู่เพียงไม่กี่ชนิด เช่นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำตาล แนนฟิออน และ การใช้กัวนิดีนส์ ร่วมกับพอลิเมอร์อินทรีย์

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน เช่น ซีโอไลต์ (zeolite) MCM-41, tungstated zirconia, sulfated zirconia, Amberlyst-15 และ Nafion โดยปัญหาที่โดยทั่วไปที่เกิดขึ้นเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ของกรดต่อน้ำหนักของของแข็ง ความพรุนของของแข็ง การหลุดของหมู่กรด ทำให้ไม่สามารถใช้ซ้ำได้ และที่สำคัญคือเรื่องของราคาที่แพงมาก [5]

ในปี 2006 Masakazu Toda และคณะ [6] ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากน้ำตาล (D-glucose และ Sucrose) ซึ่งถูกคาร์บอนที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อให้เกิดการแยกสลายน้ำตาลด้วยความร้อน (pyrolysis) ได้สารผลิตภัณฑ์เป็น polycyclic aromatic carbon ring และทำซัลโฟเนชันด้วยกรด H_2SO_4 (รูป 1.1) ซึ่งจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งมีฤทธิ์เป็นกรด ไม่ละลายในน้ำ เมทานอล เบนซีน เฮกเซน N,N-dimethylformamide และกรดโอเลอิก แต่ไม่ได้รายงานว่าจะสามารถใช้ซ้ำได้กี่ครั้ง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจากน้ำตาลนี้สามารถทำปฏิกิริยาได้เร็วกว่าครั้งหนึ่งของกรด H_2SO_4 ทั้งนี้พบว่าไม่มีการหลุดของหมู่ $-\text{SO}_3\text{H}$ ระหว่างการทำปฏิกิริยาแม้ว่าจะใช้อุณหภูมิอยู่ในช่วง $80-180^\circ\text{C}$ และจากผลการรายงานที่ได้ของ Masakazu Toda ทำให้ได้นักวิจัยหลายกลุ่มพยายามที่จะศึกษาและพัฒนาการใช้สารจำพวกน้ำตาล เซลลูโลส และแป้ง มาทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน เพื่อให้เกิดหมู่ของ $-\text{SO}_3\text{H}$ ซึ่งไปแทนที่ $-\text{OH}$ [6-11]



รูป 1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากน้ำตาล [6]

จากข้อมูลงานวิจัยข้างต้น จึงทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่ เป็นเนื้อเดียวกันจากเซลลูโลส ซึ่งจัดเป็นวัสดุที่ได้มาจากเส้นใยในธรรมชาติ หาได้ง่ายในท้องถิ่น นอกจากนี้จำนวนรายงานที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาจากเซลลูโลสยังมีค่อนข้างน้อย

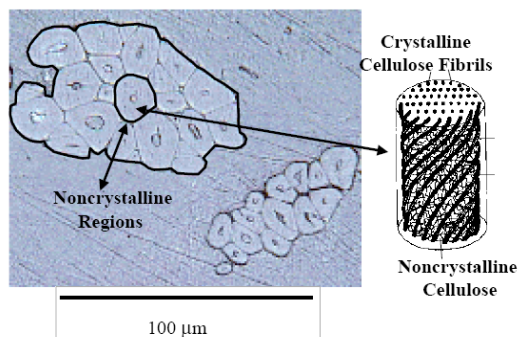
1.2 วัตถุประสงค์

1. เปรียบเทียบและศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้ประโยชน์ของเส้นใยเซลลูโลสที่ได้จากธรรมชาติ แต่ละชนิด ในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน
2. เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการติดหมู่กรด $-\text{SO}_3\text{H}$ บนเส้นใยเซลลูโลส
3. เพื่อเปรียบเทียบปริมาณของไบโอดีเซลที่ได้จากการเตรียมแบบ batch reactor ด้วยการใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบของแข็งที่ได้เตรียมได้จากข้อ 2 กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อเดียวกัน และ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งที่มีขายในท้องตลาด

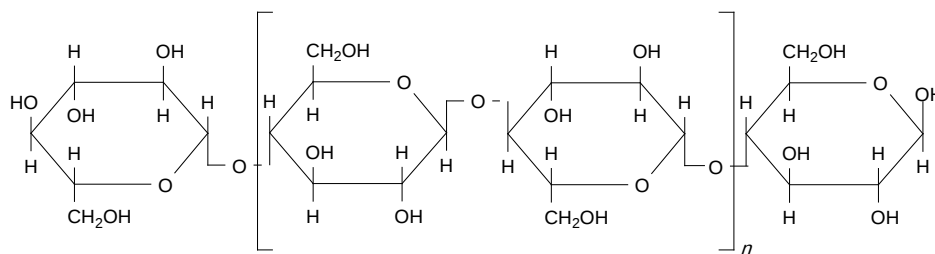
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โครงสร้างโดยทั่วไปของเส้นใยธรรมชาติประกอบด้วยเซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) เพคติน (pectin) และลิกนิน (lignin) โดยทั่วไปในเส้นใยจากธรรมชาติแต่ละชนิดมีเซลลูโลส 60-80% ลิกนิน 5-20% และ ความชื้น น้อยกว่าหรือเท่ากับ 20% [7]

จากข้อมูลข้างต้น จะเห็นได้ว่าเส้นใยมีส่วนของเซลลูโลสอยู่มากที่สุด และโครงสร้างของเซลลูโลสมีความเป็นผลึกสูง (crystalline phase) ซึ่งมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบดังแสดงในรูป 1.2 และมีสูตรโครงสร้างแบบสายโซ่ยาวดังแสดงในรูป 1.3 ซึ่งในไฟเบอร์แต่ละเส้นจะมีส่วนที่เรียกว่า ไฟบริลล์ (fibrils) จำนวนมากเรียงต่อกัน ความแข็งแรงและความเหนียวของไฟเบอร์เกิดขึ้นเนื่องจาก β -1,4-glycosidic ของ D-glucose



รูป 1.2 แสดงโครงสร้างของเส้นใยธรรมชาติ

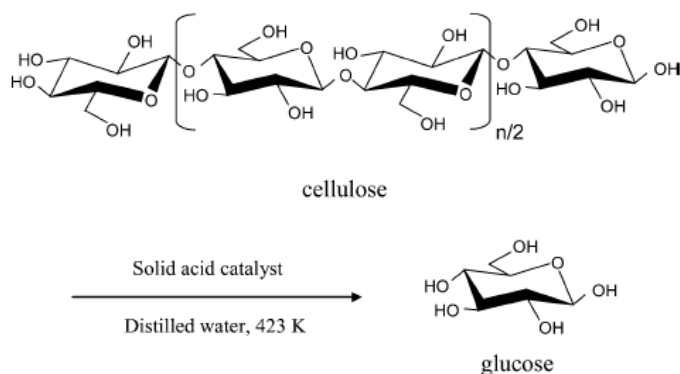


รูป 1.3 สารโมเลกุลใหญ่ของเซลลูโลส ที่เกิดจากการเรียงตัวต่อกันของ β -glucose

ในส่วนของเฮมิเซลลูโลสเกี่ยวข้องกับส่วนการย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ (biodegradation) การดูดความชื้น (moisture absorption) และ การเสื่อมสภาพด้วยความร้อน (thermal degradation) ขณะที่ ลิกนินเป็นตัวยึดส่วนประกอบของไฟเบอร์แต่ละตัวไว้ด้วยกัน และมีความสามารถในการทนความร้อนได้ แต่ไม่ทนต่อแสงแดด (UV degradation)

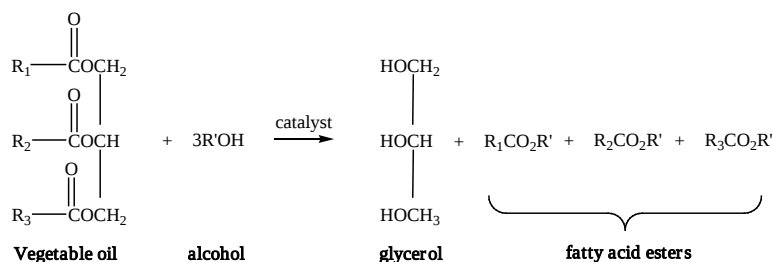
ในรายงานการเตรียมเส้นใยธรรมชาติ เช่น ปอ ป่าน หนุ่น หรือ ฝ้าย [8-10] ต้องทำการแยกส่วนที่เป็นเซลลูโลสออกจากส่วนอื่นๆ ด้วยวิธีทางเคมี เช่นการล้างด้วยน้ำ หรือการต้มหรือแช่ด้วยสารเคมี เช่น NaOH (sodium hydroxide) $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$ (sodium alginate) หรือ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (aluminium sulfate) โดยความเหมาะสมของความเข้มข้นของสารหรือชนิดของสารที่ใช้ขึ้นอยู่กับชนิดของเส้นใยธรรมชาติแต่ละชนิด ในการต้มต้องควบคุมไม่ให้อุณหภูมิที่สูงจนเกินไป โดยทั่วไปอยู่ในช่วง $50-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทั้งนี้เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของเส้นใย

ซึ่งเมื่อนำเซลลูโลสที่ได้มาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (ดูรูป 1.4) จะได้โมเลกุลของกลูโคสเป็นสารผลิตภัณฑ์ และทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันในขั้นต่อมาได้ (ดูปฏิกิริยาในรูป 1.4) เพื่อเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน



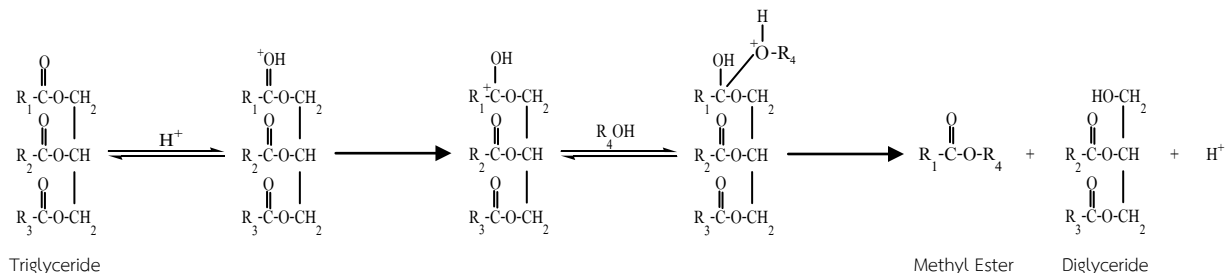
รูป 1.4 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส [5]

ไบโอดีเซลได้มาจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ิฟิเคชัน (Transesterification) ระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ ซึ่งไขมันจะถูกเปลี่ยนให้เป็นอัลคิลเอสเทอร์ และกลีเซอรอล (สมการเคมีแสดงในรูป 1.5)

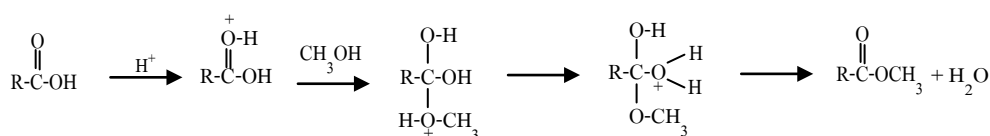


รูป 1.5 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์

ถ้าน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระที่สูง การเลือกใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีความเหมาะสมมากกว่า จึงทำให้มีการศึกษาปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [12] (แสดงในรูป 1.6) อย่างแพร่หลาย สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) เป็นการทำปฏิกิริยาของกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์ (นิยมใช้เมทานอล) โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [6] (แสดงในรูป 1.7)



รูป 1.6 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูป 1.7 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวสำหรับการผลิตไบโอดีเซลเป็นเรื่องที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะในช่วง 10 ปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษากันอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้เนื่องจากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวนี้อาจแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ และทำความสะอาดได้ง่าย และที่สำคัญคือสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อีก นอกจากนี้ยังเป็นการลดการกำจัดของเสียซึ่งจัดว่าเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่เป็นเนื้อเดียวกัน [1-5]

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน เช่น ซีโอไลต์ (zeolite) MCM-41, tungstated zirconia, sulfated zirconia, Amberlyst-15 และ Nafion โดยปัญหาที่โดยทั่วไปที่เกิดขึ้นเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ของกรดต่อน้ำหนักของของแข็ง ความพรุนของของแข็ง การหลุดของหมู่กรด ทำให้ไม่สามารถใช้ซ้ำได้ และที่สำคัญคือเรื่องของราคาที่สูงมาก [5]

ในปี 2006 Masakazu Toda และคณะ [6] ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากน้ำตาล (D-glucose และ Sucrose) ซึ่งถูกคาร์บอนที่อุณหภูมิสูง เพื่อทำให้เกิดการแยกสลายน้ำตาลด้วยความร้อน (pyrolysis) ได้สารผลิตภัณฑ์เป็น polycyclic aromatic carbon ring และทำซัลโฟเนชันด้วยกรด H_2SO_4 (ดูรูป 1.1) ซึ่งจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งมีฤทธิ์เป็นกรด ไม่ละลายในน้ำ เมทานอล เบนซีน เฮกเซน N,N-dimethylformamide และกรดโอเลอิก แต่ไม่ได้รายงานว่าจะสามารถใช้ซ้ำได้กี่ครั้ง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจาก

น้ำตาลนี้สามารถทำปฏิกิริยาได้เร็วกว่าครึ่งหนึ่งของกรด H_2SO_4 ทั้งนี้พบว่าไม่มีการหลุดของหมู่ $-\text{SO}_3\text{H}$ ระหว่างการทำปฏิกิริยาแม้ว่าจะใช้อุณหภูมิอยู่ในช่วง $80-180^\circ\text{C}$ และจากผลการรายงานที่ได้ของ Masakazu Toda ทำให้ได้มีนักวิจัยหลายกลุ่มพยายามที่จะศึกษาและพัฒนาการใช้สารจำพวกน้ำตาล เซลลูโลส และแป้ง มาทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน เพื่อให้เกิดหมู่ของ $-\text{SO}_3\text{H}$ ซึ่งไปแทนที่ $-\text{OH}$ [13-17]

Zong และคณะ [13] ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากับน้ำตาล (D-glucose) และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวให้ %yield ของไบโอดีเซลที่มาจากน้ำมันที่ใช้แล้ว มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น Sulfated zirconia, Amberst-15 และ Niobic acid และได้รายงานการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันว่าหลังจากล้างด้วย t-butanol แล้วตัวเร่งดังกล่าวยังมีประสิทธิภาพสูงถึง 93%

Okamura และคณะ [14] ได้รายงานผลของอุณหภูมิที่มีต่อการทำ carbonization ของ D-glucose ในช่วง $573-723\text{ K}$ ว่าที่อุณหภูมิสูงและตามด้วยการทำซัลโฟเนชัน ทำให้ได้ amorphous carbon ซึ่งประกอบด้วย polycyclic aromatic carbon sheets แต่ก็ไม่ได้เพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

Shaabani A. และคณะ [15] ได้ทำการเตรียมซัลโฟเนชันของเซลลูโลสและแป้ง ได้สำเร็จจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเซลลูโลส ด้วย กรดคลอโรซัลโฟนิก โดยนำไปใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ quinolines

Suganuma และคณะ [16] ได้รายงานผลการศึกษาการทำไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส และแป้ง เพื่อเปลี่ยนเป็นกลูโคส ด้วยการใช้กรดที่เป็นของแข็งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวก amorphous carbon ที่มี SO_3H , COOH และ OH นั้นมีประสิทธิภาพดีกว่า Nafion และ Amberlyst-15

จากข้อมูลงานวิจัยข้างต้น จึงทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกันจากเซลลูโลส ซึ่งจัดเป็นวัสดุที่ได้มาจากเส้นใยในธรรมชาติ หาได้ง่ายในท้องถิ่น นอกจากนี้จำนวนรายงานที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาจากเซลลูโลสยังมีค่อนข้างน้อย

2.

วิธีการดำเนินงาน

2.1 สารเคมี และอุปกรณ์

2.1.1 สารเคมี

ตาราง 1 สารเคมี

ชื่อสารเคมี	สูตรโมเลกุล	เกรด	บริษัท
เมทานอล	CH ₃ OH	AR	Lab scan
เอทานอล	C ₂ H ₆ O	AR	Merch
กรดโอเลอิก	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	AR	Panreac
กรดซัลฟูริก	H ₂ SO ₄	AR	J.T Baker
โซเดียมซัลเฟต	Na ₂ SO ₄	AR	ศึกษาภัณฑ์พาณิชย์
โซเดียมไฮดรอกไซด์	NaOH	AR	Carlo Erba
โพแทสเซียมไฮโดรเจนแพสทาเลส	KHC ₈ H ₄ O ₄	AR	Fluka
ฟีนอลฟทาลีน	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	AR	Carlo Erba
Amberlyst	C ₁₈ H ₁₈ O ₃ S	AR	Fluka
ผงเซลูโลส		AR	Lab scan

2.1.2 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือวิทยาศาสตร์

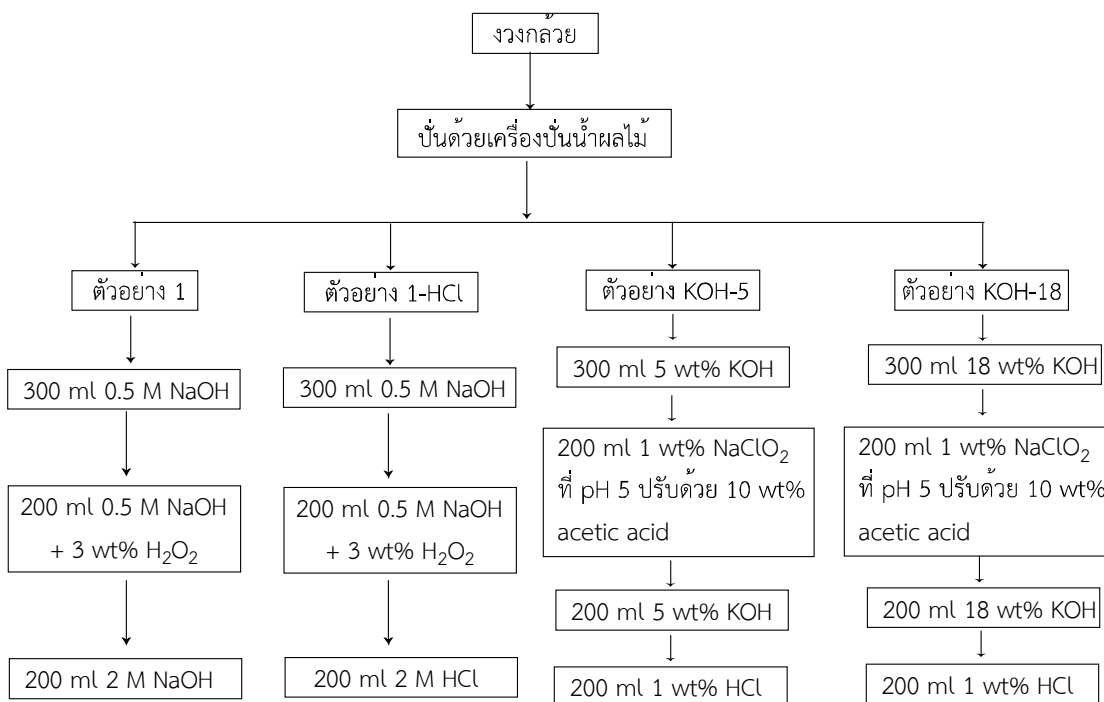
1. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง: Sartorius
2. ขวดก้นกลม 2 คอ และ 3 คอ
3. Mechanical stirrer
4. ตู้อบ: Memmert
5. โถดูดความชื้น
6. Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR): Perkin Elmer System
7. Nuclear Magnetic Spectroscopy (NMR): Bruker Ultrashield Advance 400
8. CHNS analyzer: Perkin Elmer รุ่น 2400
9. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น Leo1455VP

2.2 วิธีการทดลอง

2.2.1 เตรียมจากวัสดุรองรับที่เป็นเส้นใยจากใยกล้วย

ผลของสารละลายที่ใช้

ในการทดลองได้ทำการแยกเส้นใยส่วนที่เป็นเซลลูโลสออกจากลิกนินด้วยกระบวนการทางเคมีด้วยการใช้ NaOH และ KOH ทั้งหมด 4 วิธีดังแผนผังแสดงด้านล่าง [18]



รูป 2.1 แผนผังการแยกเซลลูโลสของเส้นใยกล้วย

ตัวอย่าง 1 และ ตัวอย่าง 1-HCl ในขั้นตอนที่ใช้ 300 ml ของ 0.5 M NaOH นั้นต้องทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้เวลา 18 ชั่วโมง และทำการทดลองต่อด้วยการเติม 100 ml ของ 0.5 M NaOH แล้วตามด้วย 3 wt% ของ H_2O_2 ที่อุณหภูมิ 45°C เป็นเวลา 14 ชั่วโมง ด้วยการตั้งปฏิกิริยาไว้บนเครื่องกวนสารและควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ด้วยเตาให้ความร้อนแบบที่มีตัวอ่านอุณหภูมิ และในขั้นตอนสุดท้ายสำหรับตัวอย่าง 1 นั้น จะถูกเติมด้วย 2 M NaOH ปริมาณ 200 ml ที่ 55°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขณะที่ตัวอย่าง 1-HCl ใช้ 2 M HCl แทน NaOH ที่ 80°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในขั้นตอนสุดท้ายนี้ทำเพื่อกำจัดส่วนที่เหลือทั้งหมดออกจากเซลลูโลส

สำหรับตัวอย่าง KOH-5 และ KOH-18 นั้นเป็นการใช้ 5 wt% KOH ปริมาณ 300 ml ด้วยเครื่องกวนสารที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 14 ชั่วโมง ต่อมาส่วนที่ไม่สามารถละลายได้จะถูกนำมาล้างด้วย 1 wt% NaClO_2

โดยปรับ pH = 5 ด้วยกรดอะซิติก 10 %wt ที่ 70 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ต่อมาทำซ้ำกับขั้นตอนแรก แต่ใช้ปริมาตร 200 ml ภายใต้สภาวะเดียวกัน และในขั้นสุดท้ายกำจัดส่วนที่เหลือด้วยการใช้ สารละลาย 1 %wt HCl ปริมาณ 200 ml ที่ 80 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่วนตัวอย่าง KOH-18 นั้นทำเช่นเดียวกับตัวอย่าง KOH-5 แต่เปลี่ยนความเข้มข้นเป็น 18 wt% แทน

2.2.2 เตรียมจากวัสดุรองรับที่เป็นเส้นใย

วัสดุรองรับที่เป็นเส้นใยธรรมชาติที่ใช้ในงานวิจัยคือ ไยน์ และ ไยดอกกรัก เนื่องจากเส้นใยทั้ง 2 ชนิด มีเซลลูโลสเป็นส่วนประกอบในปริมาณที่มากกว่า 60% โดยน้ำหนัก การปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเส้นใยนั้น มีวัตถุประสงค์เพื่อให้โมเลกุลของเซลลูโลสเป็นกลูโคส แล้วตามด้วยปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน โดยได้ศึกษาปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้

ผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

- ศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

1. นำไยน์มา 3 g ใส่ขวดกันกลม เติมกรดซัลฟูริก 45%wt ให้ความร้อนที่ 100°C นาน 6 ชั่วโมง แล้วกรองแบบสุญญากาศ ล้างด้วยน้ำ จนกว่าจะเป็นกลาง (วัดด้วยกระดาษลิตมัส) ล้างต่อด้วยน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 100°C และนำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. จากนั้นนำไยน์ที่ผ่านการไฮโดรไลซิสใส่ขวดกันกลม และเติมกรดซัลฟูริก 100 ml ให้ความร้อนที่ 100°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
3. ทำซ้ำข้อ 1 แต่เปลี่ยนอุณหภูมิของการทำไฮโดรไลซิสจาก 100°C เป็น 150 และ 200°C

- ศึกษาผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

ในขั้นนี้ทำซ้ำข้อ 1-3 ในการศึกษาผลของศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส แต่ต้องเปลี่ยนระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาของข้อ 1 จาก 6 ชั่วโมงเป็น 12, 18 และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ

ผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

- ศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

1. นำไยน์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส แล้วเติมกรดซัลฟูริก 100 ml โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50°C นาน 6 ชั่วโมง
2. ทำซ้ำข้อ 1 แต่เปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 100 และ 150°C ตามลำดับ

- ศึกษาผลของระยะเวลาการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

ในขั้นนี้ทำซ้ำข้อ 1-2 ในการศึกษาผลของศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน แต่ต้องเปลี่ยนระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาของข้อ 1 จาก 6 ชั่วโมงเป็น 12, 18 และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ

หมายเหตุ: ทำภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำคาร์บอนเซชันที่มีต่อการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน ของเส้นใย ไม่ผ่านการทำไฮโดรไลซิส

1. นำใยุ่นใส่ครุชีเบล และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350, 400, 450 และ 500°C ที่ระยะเวลา 1 ชั่วโมง
2. นำตัวอย่างจากข้อ 1 มาทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันโดยเติมกรดซัลฟูริก 100 ml ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
3. ทำซ้ำข้อที่ 1-2 โดยเปลี่ยนเวลาจาก 1 ชั่วโมง เป็น 2, 4 และ 6 ชั่วโมง
4. เลือกสภาวะที่เหมาะสม จากข้อที่ 1-3 จากนั้นทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

หมายเหตุ สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากใยดอกกรัก

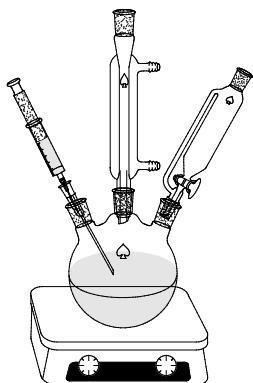
2.2.3 เตรียมจากวัสดุรองรับที่เป็นน้ำตาล

ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาการทำคาร์บอนเซชันที่มีต่อการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

1. นำน้ำตาล 20 g เผาไล่ออกซิเจนจนไม่มีควัน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 °C นาน 1 ชั่วโมง
2. จากนั้นเติมกรดซัลฟูริก 100 ml แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
3. ทำซ้ำข้อ 1 แต่เปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 400, 450 และ 500°C
4. สำหรับผลของเวลาที่มีต่อการทำคาร์บอนเซชันแบบไม่สมบูรณ์ ให้ทำซ้ำข้อที่ 1 โดยเปลี่ยนเวลาจาก 1 ชั่วโมง เป็น 2, 4 และ 6 ชั่วโมง

2.3 การทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันและทรานเอสเทอริฟิเคชัน

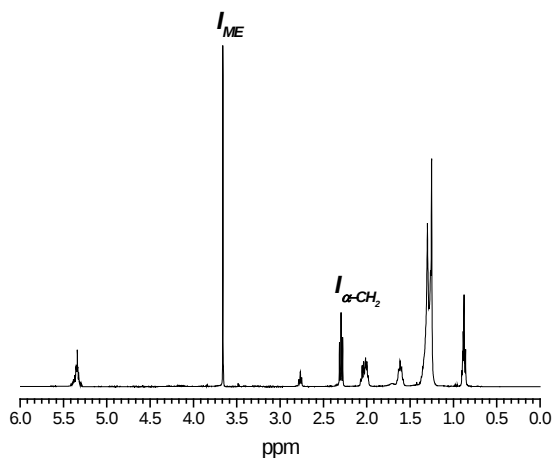
กรดโอเลอิกหรือน้ำมันสบู่ดำ ใส่ลงในขวด 3 คอ ใส่แท่งแม่เหล็ก เพื่อคนให้เข้ากัน ตั้งไว้ที่อุณหภูมิตามที่ทำการทดลอง ผสมของแข็งลงในเมทานอล คนให้เข้ากันแล้วจึงเติมลงในน้ำมันที่ทำการอุ่นไว้ ตั้งปฏิกิริยา ดังรูป 2.2



รูป 2.2 การตั้งปฏิกิริยาแบบ batch

การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วย ^1H NMR [19]

ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชเมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วย ^1H NMR พบว่ามีพีคของเมทิลเอสเทอร์ ปรากฏที่ 3.7 ppm และพีคของ α -methylene ที่ตำแหน่ง 3.2 ppm ซึ่งจะพบในทุกองค์ประกอบของน้ำมันทุกชนิด ดังรูป 2.3



รูป 2.3 สเปกตรัมของ ^1H NMR จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำ (น้ำมันสบู่ดำ:เมทานอล, 1:09 ที่ความเข้มข้นกรดซัลฟูริก 3.0%wt, 65 °C)

เมื่อทำการอินทิเกรตเพื่อหาพื้นที่ของแต่ละพีคของ ^1H NMR ที่เป็นของเมทิลเอสเทอร์และ α -methylene ตามความสัมพันธ์ดังสมการ 1 จะทราบถึงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเมทิลเอสเทอร์ (%Conversion)

$$C_{ME} = 100 \times \frac{2 \times I_{ME}}{3 \times I_{\alpha-CH_2}} \quad (1)$$

- เมื่อ
- C_{ME} = การเปลี่ยนแปลงของเมทิลเอสเทอร์
 - I_{ME} = พื้นที่ใต้พีคโปรตอนของเมทิลเอสเทอร์ ($-\text{OCH}_3$)
 - $I_{\alpha-CH_2}$ = พื้นที่ใต้พีคโปรตอนของกลุ่มเมทิลีน ($\alpha\text{-CH}_2$)
 - 2 = จำนวนโปรตอนของกลุ่มเมทิลีน ($\alpha\text{-CH}_2$)
 - 3 = จำนวนโปรตอนของเมทิลเอสเทอร์ ($-\text{OCH}_3$)

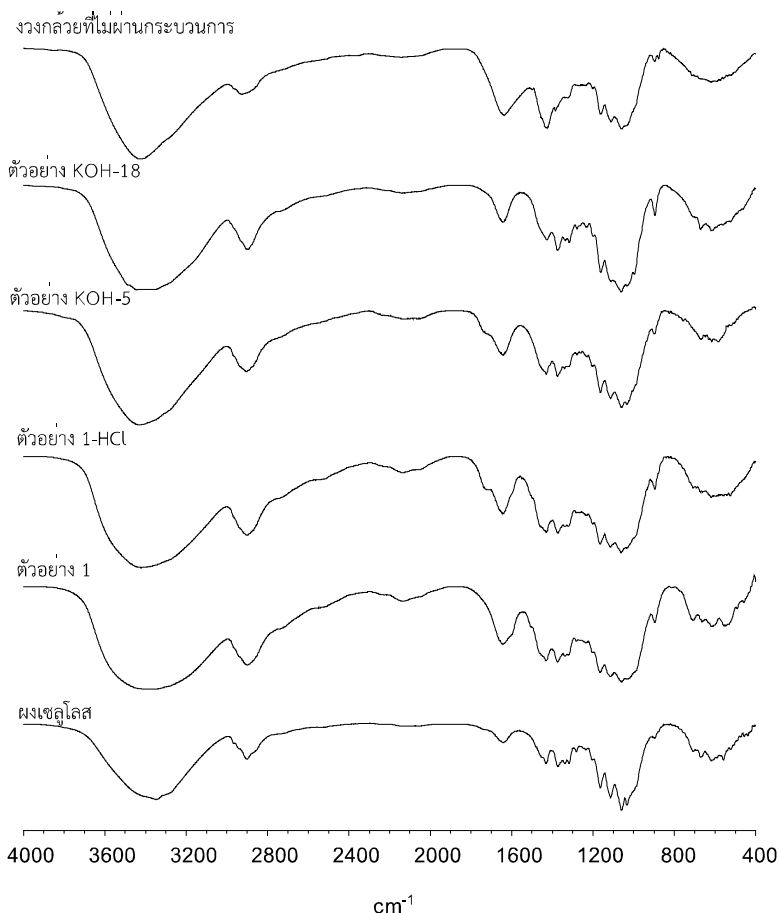
3.

ผลการทดลองและการวิเคราะห์

ในการเตรียมและศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้แบ่งผลการศึกษาและการวิเคราะห์เป็น 3 ตอน คือ ตอน ที่ 1 เกี่ยวข้องกับการเตรียมเส้นใยธรรมชาติ ตอนที่ 2 เป็นผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง และ ตอนที่ 3 เป็นการนำไปใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน

3.1 การเตรียมเส้นใยธรรมชาติจากใยกล้วย

ได้นำเส้นใยส่วนที่ได้จากวงกล้วยมาผ่านกรรมวิธีทางเคมี (ดังได้อธิบายในบทที่ 2) เพื่อกำจัดส่วนของลิกนิน เฮมิเซลลูโลส และส่วนอื่นที่ไม่ต้องการออกไป จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูป 3.1

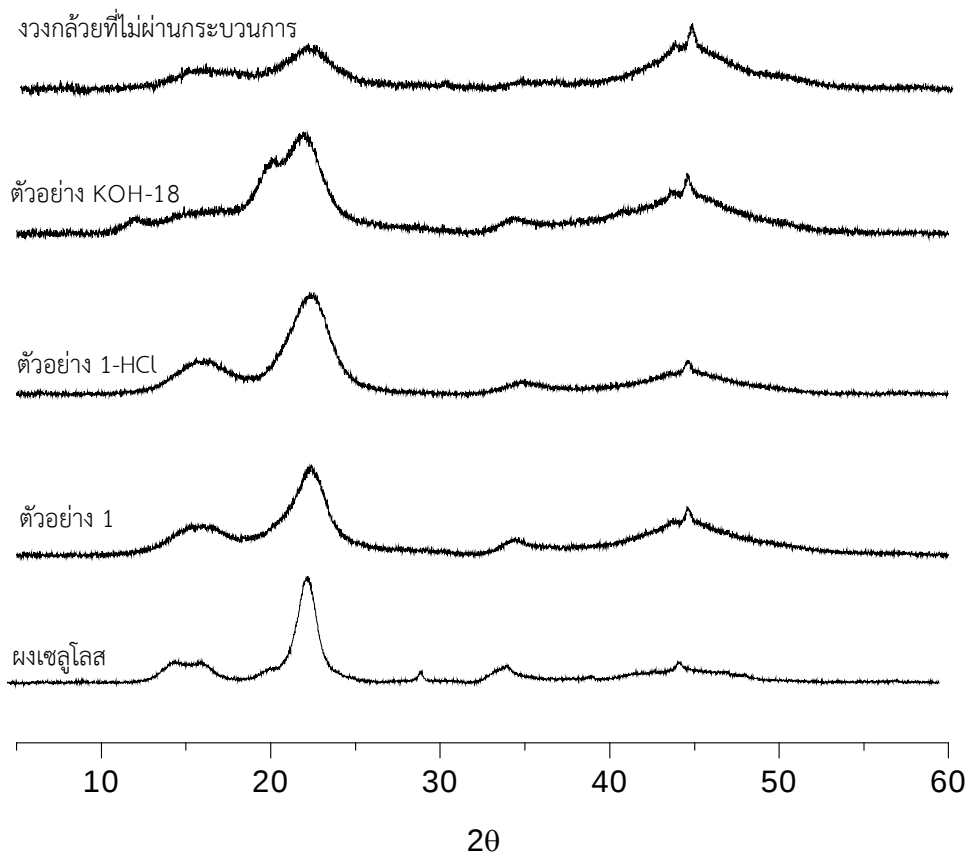


รูป 3.1 FTIR สเปกตรัมของเส้นใยจากวงกล้วยที่ไม่ผ่านกรรมวิธีทางเคมีเปรียบเทียบกับที่ผ่านกรรมวิธีทางเคมี และผงเซลูโลส

จากรูปจะเห็นได้ชัดว่าพีกในช่วง $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ เป็นพีกในช่วงที่กว้างมากและพบในตัวอย่างทุกแบบ ซึ่งแสดงถึงตำแหน่งของ O-H stretching อย่างไรก็ตามในการทดลองครั้งนี้ไม่พบพีกเล็กๆ ที่ 3487 และ 3442 cm^{-1} เหมือนกับที่ได้รายงานไว้ใน [18, 20-21] ว่าเป็นพันธะไฮโดรเจนที่เป็นแบบ intermolecular ใน cellulose II (O-H stretching ของไฮโดรเจนที่สร้างพันธะกับหมู่ไฮดรอกซี)

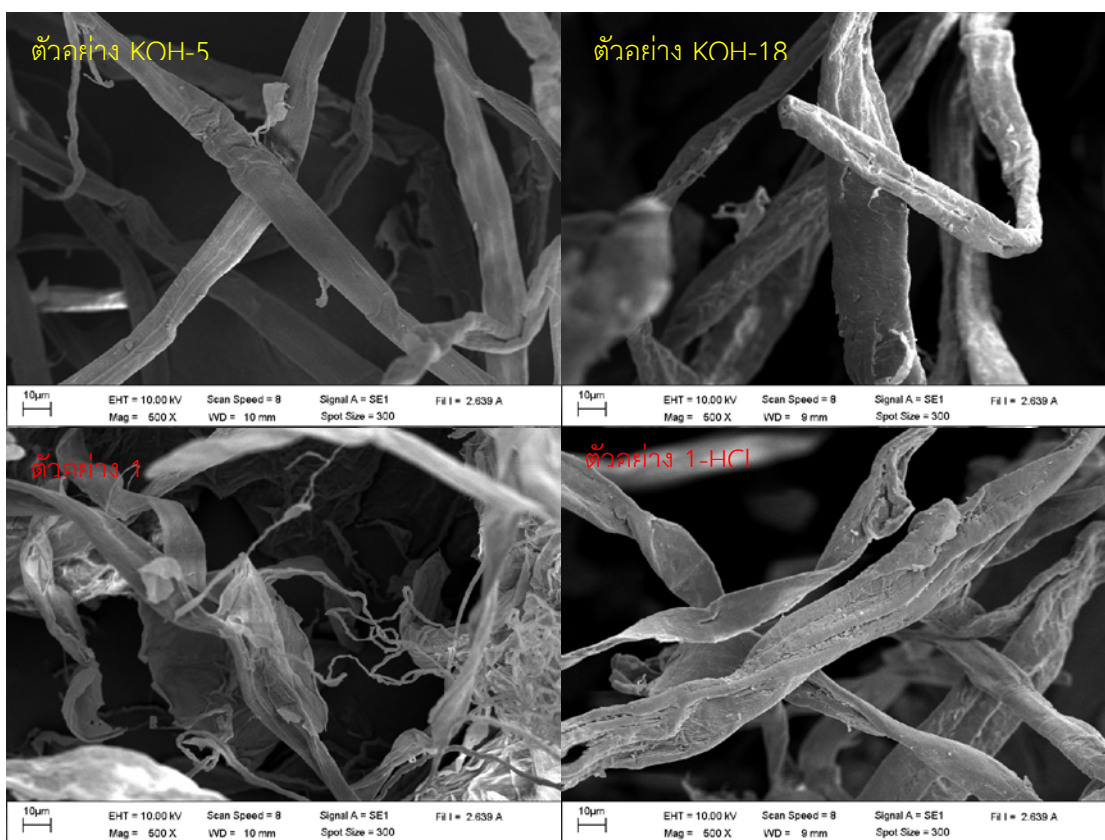
พีกที่ตำแหน่ง 2900 cm^{-1} เกิดขึ้นเนื่องจาก aliphatic saturated C-H stretching ที่มีอยู่ในเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส นอกจากนี้ยังเป็นของลิกนิน และ waxes แต่สามารถกำจัดได้ด้วยวิธีการทางเคมี สำหรับพีกที่ 1700 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ acetyl และ uronic ester ของเฮมิเซลลูโลส หรือ ester linkage ของหมู่คาร์บอกซิลิกของ furic และ p-coumaric acids ของลิกนิน ซึ่งตำแหน่งดังกล่าวลดลงอย่างมากเมื่อผ่านกระบวนการทางเคมี โดยจะเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบตัวอย่างที่ไม่ผ่านกระบวนการ

เส้นใยตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการทางเคมีทั้งสี่วิธีนั้นสามารถกำจัดลิกนินออกไปได้บางส่วนซึ่งสอดคล้องกับที่มีรายงาน [18, 20-22] ที่พีกมีความเข้มที่ลดลงที่เป็นของ วงแหวนอะโรมาติกของลิกนินที่ 1590 cm^{-1} และ 1500 cm^{-1} โดยตัวอย่างที่ผ่าน KOH นั้นสามารถกำจัดลิกนินได้ดีกว่าการใช้กรด HCl อย่างไรก็ตามการใช้ H_2O_2 นั้นก็มีประสิทธิภาพในการกำจัดลิกนินด้วยเช่นกัน



รูป 3.2 เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันสเปกตรัมของเส้นใยที่ผ่านกระบวนการทางเคมีที่ต่างๆ กัน

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแสดงในรูป 3.2 จากรูปจะเห็นว่าตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการทางเคมีนั้นแสดงพีคที่กว้างที่มีความคล้ายคลึงกัน และคล้ายกับผงเซลูโลส แต่มีความเป็นผลึกที่น้อยกว่าเนื่องจากพีคมีขนาดที่กว้างกว่า อย่างไรก็ตามในการศึกษาครั้งนี้ไม่ได้ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างในรูปฟิล์มจึงไม่สามารถเห็นความแตกต่างอย่างชัดเจนของแต่ละตำแหน่งมุมได้ที่ช่วง $10-18^\circ$ เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษา แต่ผลที่ได้จากการศึกษาครั้งนี้บอกเราเป็นนัยได้ว่าการที่ตัวอย่างผ่านกระบวนการทางเคมีนั้นทำให้มีลักษณะของความเป็นผลึกที่มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะของสัณฐานวิทยาที่ศึกษาด้วยเทคนิค SEM ที่มีลักษณะเป็นแยกออกจากกันได้ ดังแสดงในรูป 3.3



รูป 3.3 ภาพ SEM ของเส้นใยที่ผ่านกระบวนการทางเคมีที่ต่างๆ กัน

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง

ในงานวิจัยนี้จึงได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยได้เลือกวัสดุรองรับจากเส้นใยธรรมชาติคือ โยกล้วย นุ่น และ เส้นใยจากดอกกรัก โดยได้ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเส้นใยดังกล่าว แล้วตามด้วยการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับกรดซัลฟูริก

การใช้เส้นใยกล้วยที่เตรียมได้จากตอนที่ 1 มาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเช่นเดียวกับที่เตรียมสำหรับไยนุ่น และใยจากดอกกรัก อย่างไรก็ตามปริมาณของหมู่กรดที่ทำกรหาปริมาณได้นั้นมีค่าน้อยมาก จึงไม่สามารถทำการเตรียมได้ต่อ ทำให้ในการศึกษาครั้งนี้เลือกใช้เพียงไยนุ่นและใยจากดอกกรักเท่านั้น ซึ่งสาเหตุหนึ่งที่สามารถอธิบายได้ก็คือเนื่องจากปริมาณของลิกนินที่มีอยู่ในโยกล้วยนั้นมีมากกว่าไยนุ่นและใยจากดอกกรัก อีกทั้งกระบวนการกำจัดทางเคมีอาจกำจัดได้บางส่วนแต่ไม่หมด

สภาวะที่เหมาะสมในการทำไฮโดรไลซิสนุ่นด้วยกรดซัลฟูริกคือ 150°C นาน 12 ชั่วโมง โดยมีปริมาณความเข้มข้นของกรดเท่ากับ 0.3616 mmol/g (ดังแสดงในตาราง 3.1) ซึ่งได้จากการไทเทรชันด้วย NaOH สำหรับปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับกรดซัลฟูริกเข้มข้นทำการทดลองที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และจากสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของนุ่น ได้ถูกนำมาใช้กับเส้นใยดอกกรักในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วย

ตาราง 3.1 ผลของอุณหภูมิต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของนุ่นที่มีต่อปริมาณการติดของหมู่ $-\text{SO}_3\text{H}$ หลังจากการทำ ปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

อุณหภูมิ/ $^{\circ}\text{C}$	[-SO ₃ H]/ mmol/g			
	เวลา/ ชั่วโมง			
	6	12	18	24
0	0.1672	0.2568	0.3078	0.3108
100	0.3296	0.3424	0.4918	0.5968
150	0.4642	0.7232	0.7114	0.6838
200	0.5162	0.6836	0.7392	0.7036

เมื่อทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในช่วง $300-500^{\circ}\text{C}$ ของการทำคาร์บอนซันแบบไม่สมบูรณ์ที่ระยะเวลาต่างๆ กัน แล้วตามด้วยการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของนุ่นที่ยังไม่ผ่านการทำไฮโดรไลซิส พบว่าปริมาณของความเข้มข้นกรดแสดงได้ดังตาราง 3.2 จากตารางจะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของกรดมีค่ามากขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น (ที่ระยะเวลาการเผาที่เท่ากัน) และยังพบอีกว่าที่อุณหภูมิของการเผาที่เท่ากัน เมื่อให้ระยะเวลาในการเผาเพิ่มมากขึ้น พบว่าความเข้มข้นของกรดที่ได้มีค่ามากขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นมากที่สุด คือ 0.3148 mmol/g ไปใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ

กรดโอเลอิก ได้ %conversion ของเอสเทอร์น้อยกว่าที่ 450°C และใช้เวลาในการเผา 2 ชั่วโมง ซึ่งจากผลดังกล่าวอาจบอกเป็นนัยว่าความเข้มข้นของกรดที่ได้อาจมีทั้งหมู่ของ $-\text{OH}$ และ $-\text{COOH}$ อยู่ด้วย

ตาราง 3.2 ผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีการทำคาร์บอนเซชันของนุ่นที่ไม่ผ่านการไฮโดรไลซิส ที่มีต่อปริมาณการติดของหมู่ $-\text{SO}_3\text{H}$ หลังจากการทำ ปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

อุณหภูมิ/ $^{\circ}\text{C}$	[$-\text{SO}_3\text{H}$]/ mmol/g			
	เวลา/ ชั่วโมง			
	1	2	4	6
350	0.1664	0.3496	0.3670	0.4424
400	0.2486	0.4102	0.4966	0.5076
450	0.2916	0.5518	0.5634	0.5892
500	0.3884	0.5596	0.5706	0.6296

ดังนั้นจากผลการทดลองที่ได้ผู้วิจัยจึงได้เลือกอุณหภูมิของการทำคาร์บอนเซชันแบบไม่สมบูรณ์ที่ 450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันที่ 100°C นาน 12 ชั่วโมง และได้ใช้สภาวะดังกล่าวสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากใยดอกกรักด้วย

เพื่อเปรียบเทียบกับผลของการเตรียมตัวเร่งด้วยน้ำตาล ในการศึกษารั้งนี้จึงต้องทำการหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำคาร์บอนเซชันแบบไม่สมบูรณ์ แล้วตามด้วยการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (ผลความเข้มข้นของกรดแสดงในตาราง 3.3) พบว่าผลที่ได้มีแนวโน้มเหมือนกับผลของตาราง 3.2 ที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากนุ่น คือเมื่อระยะเวลาในการเผาเพิ่มมากขึ้นที่อุณหภูมิเท่ากันความเข้มข้นของกรดมากขึ้น และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นที่เวลาในการเผาที่เท่ากัน พบว่าความเข้มข้นกรดมากขึ้น แต่นำตัวเร่งที่ได้ที่ เวลาในการเผา 4 ชั่วโมง ที่ 450°C และ 6 ชั่วโมง ที่ 500°C ไปทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันกับกรดโอเลอิกกลับได้ %conversion ของเอสเทอร์น้อยกว่าที่ 2 ชั่วโมง ที่ 400°C ซึ่งอาจอธิบายได้ทำนองเดียวกันกับกรณีของนุ่น

ตาราง 3.3 ผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีการทำคาร์บอนเซชันของน้ำตาล

อุณหภูมิ/ $^{\circ}\text{C}$	[$-\text{SO}_3\text{H}$]/ mmol/g			
	เวลา/ ชั่วโมง			
	1	2	4	6
350	0.4896	0.5968	0.6446	0.8568
400	0.5286	0.7628	0.9564	0.9850
450	0.6370	0.9988	1.0588	1.0762
500	0.6858	1.0240	1.0864	1.1028

จากผลการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ด้วยวิธีการดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ได้ผลของความเข้มข้นกรดตั้งสรุปในตาราง 3.4 ซึ่งจากตารางจะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของกรดจากไยดอกรักที่ผ่านการเตรียมด้วยการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและตามด้วยการทำซัลโฟเนชันมีค่ามากถึง 0.8307 mmol/g โดยมากกว่าเส้นใยที่ผ่านการทำการคาร์บอนเซชัน ขณะที่ความเข้มข้นของกรดที่มากที่สุดของนุ่นมีค่า 0.4490 mmol/g นั้นต้องผ่านการทำการคาร์บอนเซชันด้วย

ตาราง 3.4 ความเข้มข้นของหมู่ $-SO_3H$ และ pH บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นวัสดุรองรับชนิดต่างๆ

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีการเตรียม ^b	$[-SO_3H]/$ mmol/g ^a
นุ่น	ไฮโดรไลซิสและซัลโฟเนชัน	0.7232
	คาร์บอนเซชันและซัลโฟเนชัน	0.5518
	ไฮโดรไลซิส คาร์บอนเซชัน และซัลโฟเนชัน	0.8980
ไยดอกรัก	ไฮโดรไลซิสและซัลโฟเนชัน	1.6614
	คาร์บอนเซชันและซัลโฟเนชัน	1.3442
	ไฮโดรไลซิส คาร์บอนเซชัน และซัลโฟเนชัน	1.4760
น้ำตาล	ซัลโฟเนชัน	0.7448
	คาร์บอนเซชันและตามด้วยการทำซัลโฟเนชัน	0.9988
Amberlyst 15	-	2.6102

^a วัดความเข้มข้นของหมู่ SO_3H โดยวิธีการไทเทรชันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์,

^b สภาวะที่ใช้ในการทำไฮโดรไลซิส: $150^{\circ}C$, 12 ชั่วโมง, ซัลโฟเนชัน: $100^{\circ}C$, 12 ชั่วโมง, คาร์บอนเซชัน: $450^{\circ}C$, 2 ชั่วโมง

ได้เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แต่ละชนิดที่ให้ความเข้มข้นของกรดมากที่สุด ไปวิเคราะห์ปริมาณของ S ที่มีอยู่ด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (CHNS Analyzer) ได้ผลดังแสดงในตาราง 5 ซึ่งร้อยละของ S ที่ได้สอดคล้องกับค่าความเข้มข้นที่ไทเทรชันได้ในตาราง 3.4 ข้อสังเกต ปริมาณของ S ที่มีอยู่ใน Amberlyst มีค่ามากถึง 15.54%

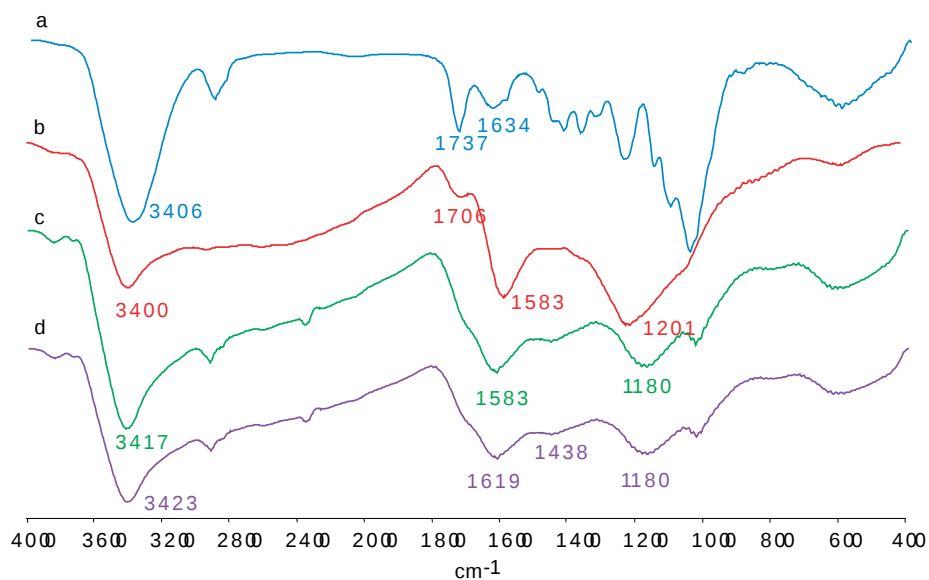
ตาราง 3.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHNS analyzer

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ธาตุ/ %wt			
	S	C	H	N
นุ่น	2.79	61.82	2.96	1.72
ไยดอกรัก	4.85	54.59	3.53	0.60
น้ำตาล	2.90	64.25	2.70	<0.30
Amberlyst 15	15.54	48.98	6.19	<0.30

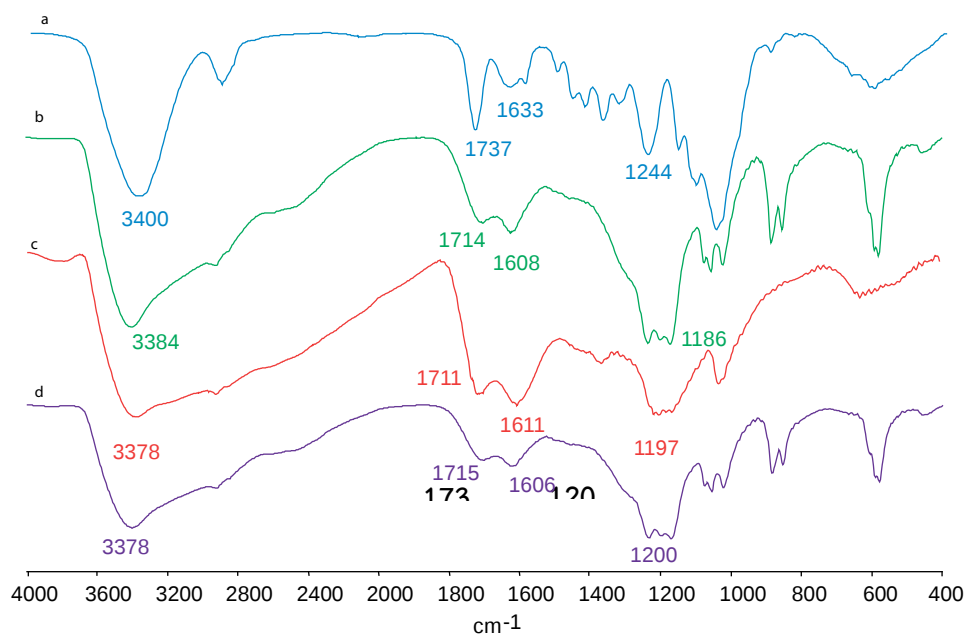
นอกจากนี้ผลการยืนยันการติดของหมู่ $-SO_3H$ สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FTIR (ดูรูป 3.1) ซึ่งในการวิเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากแต่ละวิธีซึ่งแสดงรายละเอียดไว้ในตาราง 3.4 จากรูป 3.4a แสดงลักษณะเฉพาะของเส้นไยนุ่นบริสุทธิ์ที่ยังไม่ได้ถูกทำปฏิกิริยา โดยจะเห็นได้ว่ามีพีคของ OH stretching อยู่ในช่วงระหว่าง $3000-3800\text{ cm}^{-1}$ และ OH bending ที่ประมาณ 1634 cm^{-1} นอกจากนี้ยังพบพีคที่ 1737 cm^{-1} เกิดขึ้นเนื่องจาก C=O stretching และ พีคของ aliphatic C-H stretching อยู่ในช่วง $2900-2950\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งตำแหน่งของสัญญาณที่ปรากฏนั้นเป็นลักษณะโดยทั่วไปที่พบในเส้นไย และผลของเส้นไยดอกรักในรูป 5a ก็พบสัญญาณในช่วงดังกล่าวด้วย

การยืนยันผลการติดของหมู่กรด SO_3H หลังจากการทำซัลโฟเนชันของเส้นไยนุ่นและเส้นไยดอกรัก แสดงในรูป 3.4 b-d และ 3.5 b-d ตามลำดับ โดยพบว่าตำแหน่งของสัญญาณในช่วง $1600-1730\text{ cm}^{-1}$ มีความเข้มที่กว้างมากกว่าเส้นไยที่ไม่ได้ผ่านการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากผลของการซ้อนทับกันของ C=O กับ O=S=O (ของ SO_3H) stretching นอกจากนี้ยังเห็นได้ชัดเจนว่าสัญญาณในช่วงประมาณ $1180-1210\text{ cm}^{-1}$ พีคที่ได้มีความกว้างมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากหมู่ของ SO_3H [2, 13] ขณะที่ความกว้างของสัญญาณในช่วง $2000-2800\text{ cm}^{-1}$ นั้นปรากฏอย่างชัดเจนในเส้นไยทั้งสองชนิดที่ผ่านการทำปฏิกิริยา ซึ่ง ได้มีรายงาน [15] อธิบายได้ว่าเกิดจากการ overtone (Fermi Resonance) ของ โหมด bending ของ $-OH\cdot O=$ ที่เชื่อมต่อกัน ด้วยพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรง เช่นเดียวกันกับที่ปรากฏในสัญญาณของ CF_3SO_3H

ข้อสังเกต ผลการซ้อนทับของสัญญาณในช่วง $1600-1730\text{ cm}^{-1}$ ของเส้นไยดอกรัก (ดูรูป 3.5 b-d) มีความเด่นชัดมากกว่ากรณีของเส้นไยนุ่น (ดูรูป 3.4 b-d) ซึ่งเรายังไม่สามารถอธิบายถึงเหตุผลได้ แต่อย่างไรก็ตามผลของ FT-IR ของเส้นไยทั้งสองชนิดมีความสอดคล้องกับผลของความเข้มข้นของหมู่กรดที่ได้ว่าเส้นไยดอกรักสามารถติดหมู่กรดได้ดีกว่าเส้นไยนุ่น ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าเกี่ยวข้องกับโครงสร้างผลึกของความเป็นเซลล์ูโลสของเส้นไย

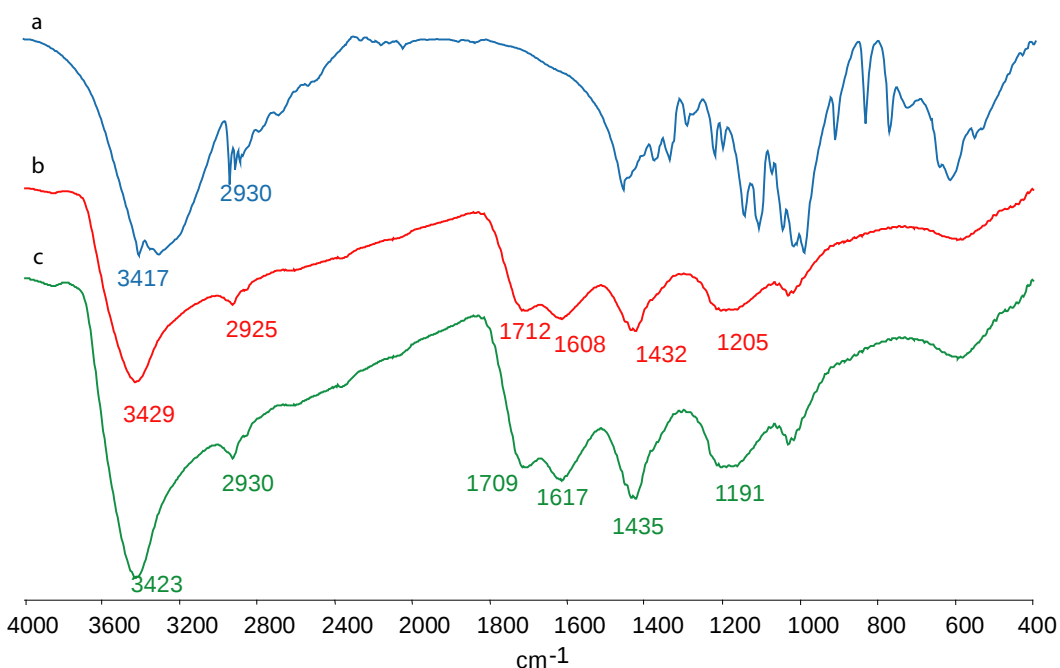


รูป 3.4 FTIR สเปกตรัมของ (a) นุ่น (b) นุ่นทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและซิลโฟเนชัน (c) นุ่นทำคาร์บอน เซชัน และซิลโฟเนชัน และ (d) นุ่นทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส คาร์บอนเซชัน และซิลโฟเนชัน



รูป 3.5 FTIR สเปกตรัมของ (a) โยดอกรัก (b) โยดอกรักทำคาร์บอนเซชัน และซิลโฟเนชัน (c) โยดอกรักทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและซิลโฟเนชัน และ (d) โยดอกรักทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส คาร์บอนเซชัน และซิลโฟเนชัน

สำหรับน้ำตาผลของการวิเคราะห์ด้วย FTIR แสดงในรูป 3.6 จะเห็นได้ว่าน้ำตาลที่ยังไม่ได้ผ่านการทำปฏิกิริยา (3.6 a) มีพีคที่ 3417 และ 1611 cm^{-1} เกิดขึ้น ซึ่งก็คือ OH stretching และ OH bending ตามลำดับ และที่ 2920 cm^{-1} คือพีคของ aliphatic C-H stretching อย่างไรก็ตามพบว่ามีสัญญาณเกิดขึ้นที่ 1712 cm^{-1} ด้วย ซึ่งทำให้ยากในการเปรียบเทียบการติดของหมู่กรดที่เกิดหมู่ $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ (ของ SO_3H) stretching ในช่วงดังกล่าว ทั้งนี้เนื่องมาจากน้ำตาลที่ใช้ในการทดลองเป็นน้ำตาลทราย ซึ่งจัดเป็นพวกไดแซคคาไรด์ (ประกอบด้วยกลูโคส และซูโคส) ซึ่งอาจทำให้เกิดพีคที่ตำแหน่งดังกล่าวได้ อย่างไรก็ตามผลการทดลองที่ได้ของการปรากฏสัญญาณที่ประมาณ 1700 และ 1200 cm^{-1} ตรงกับ Zong และคณะ [2] ได้รายงานไว้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากน้ำตาล และที่ตำแหน่งดังกล่าวเป็นการยืนยันถึงหมู่ของ SO_3H



รูป 3.6 FTIR สเปกตร้าของ (a) น้ำตาลก่อนการทำซัลโฟเนชัน (b) น้ำตาลหลังการทำซัลโฟเนชัน และ (c) น้ำตาลที่ผ่านการทำคาร์บอไนเซชันและตามด้วยการทำซัลโฟเนชัน

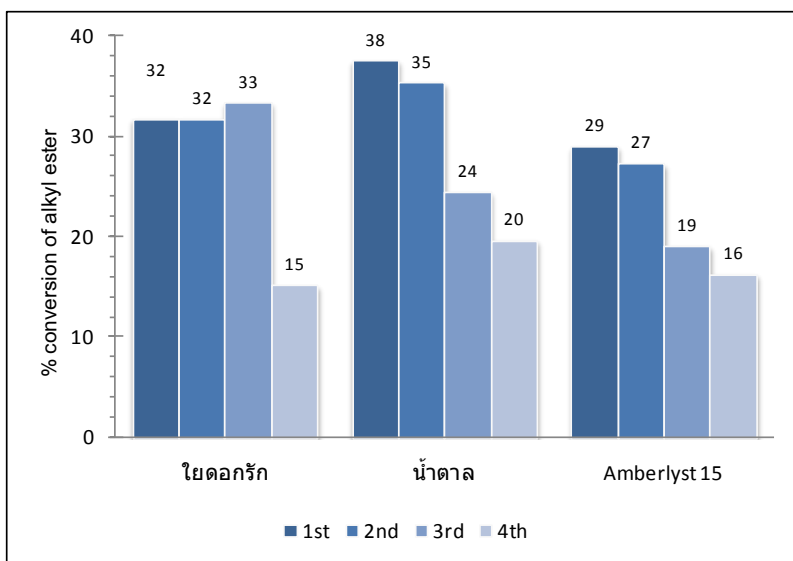
3.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่เตรียมได้

3.3.1 เมทิลโอเลเอทจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิก

จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นถูกนำมาศึกษาถึงความสามารถในการนำไปใช้งานจริง โดยทดสอบกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกและเมทานอลก่อน เพื่อดูแนวโน้มของควมมีประสิทธิภาพและที่สำคัญปฏิกิริยาดังกล่าวใช้ระยะเวลาสั้นกว่ากรณีของการศึกษาผ่านปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน และเมื่อทราบแนวโน้มของการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น จึงได้เลือกตัวเร่งบางชนิดที่เตรียมขึ้นมาได้ไปทดสอบกับปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ในการทดลองเราไม่ได้ใช้ไยโน่น ทั้งนี้เนื่องจากลักษณะของไยโน่นที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ความหนาแน่นของหมู่กรดน้อยกว่าไยดอกกรัก ทำให้ต้องใช้ปริมาณที่มาก ในการทำการทดลองแบบ batch ในการทดลองนี้ใช้เทคนิค NMR ในการติดตามการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลเอทที่เกิดขึ้น

แม้ว่าระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 1 ชั่วโมงนั้นสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นยังไม่เกิดอย่างสมบูรณ์ แต่ผลการทดลองที่ได้เป็นการบอกแนวโน้มของอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงเริ่มต้น ซึ่งสามารถบอกแนวโน้มของปริมาณของกรดที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาได้ ซึ่งจากผลการศึกษาพบว่าเมื่อปริมาณกรดเพิ่มขึ้นจาก 1%wt (โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก) เป็น 2 และ 5%wt (ไม่ได้แสดงผล) แนวโน้มที่ได้นั้นเป็นไปทำนองเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว นั่นคือเมื่อปริมาณกรดเพิ่มมากขึ้นการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลเอทก็มากขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำ พบว่าความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ลดลง และพบว่าความเข้มข้นของหมู่กรดลดลงเช่นเดียวกัน (ดูตาราง 3.6)

หมายเหตุ ผลการทดลองเมื่อใช้กรดซัลฟูริก 1%wt (โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้เงื่อนไขของอัตราส่วนโดยโมลกรดโอเลอิกต่อเมทานอล (1:9) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65°C พบว่ากรดโอเลอิกสามารถเปลี่ยนเป็นเมทิลโอเลเอทได้ 100% ที่เวลาประมาณ 75 นาที ซึ่งตอนเริ่มต้นของปฏิกิริยาที่เวลา 15 นาที สามารถเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ได้มากถึง 74% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นเร็วมาก เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (ผลการทดลองแสดงในรูป 3.7) มาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเมื่อใช้เวลาในการทำการทดลอง 1 ชั่วโมง น้ำตาลให้ปริมาณของเมทิลโอเลเอทสูงสุด และมีแนวโน้มของการให้ปริมาณเมทิลโอเลเอท ลดลงเมื่อมีการใช้ซ้ำมากขึ้น ขณะที่ไยดอกยังให้ปริมาณของเมทิลโอเลเอทที่ค่อนข้างคงที่ในสามครั้งแรกของการเกิดปฏิกิริยา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ มีแนวโน้มของการเกิดเมทิลโอเลเอทที่ลดลงเช่นกันเมื่อมีการใช้งานซ้ำมากขึ้น อย่างไรก็ตามเรายังไม่สามารถอธิบายปริมาณของเมทิลโอเลเอทที่เพิ่มมากขึ้นของกรณีของไยดอกกรักที่มีในการใช้ซ้ำครั้งที่สาม

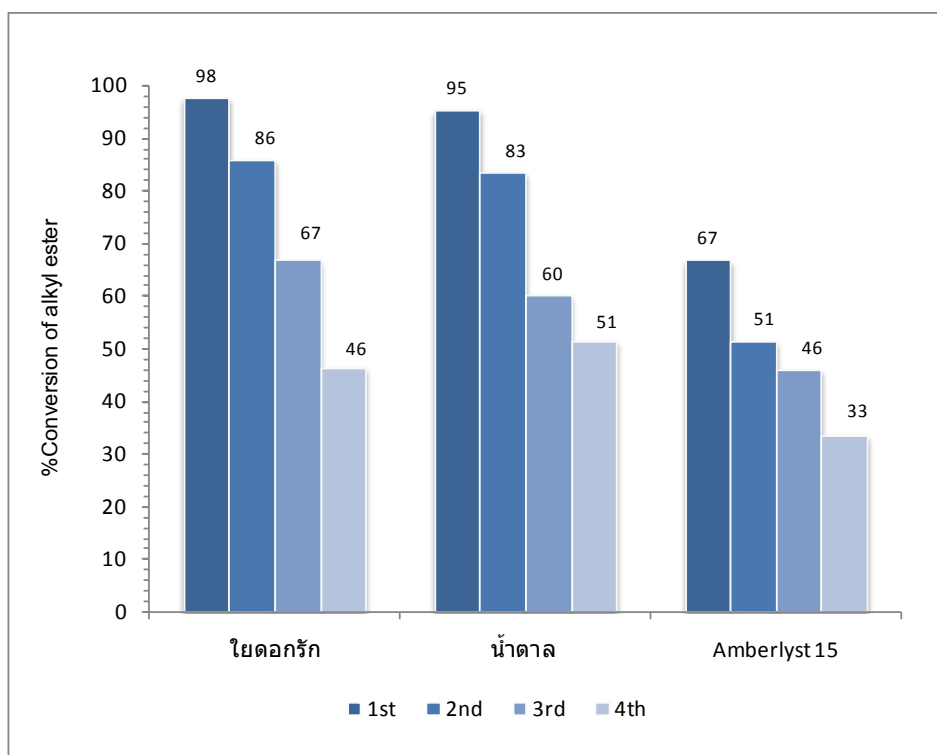


รูป 3.7 การเปรียบเทียบการใช้ซ้ำตัวเร่งชนิดต่างๆ ต่อการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลเอท จากกรดโอเลอิกด้วยเทคนิค NMR อัตราส่วนโดยโมล กรดโอเลอิกต่อเมทานอล (1:9) ที่ความเข้มข้นกรด 1%wt (โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65°C (หมายเหตุ 1 2 3 4 คือจำนวนครั้งของการทดลองซ้ำ)

ตาราง 3.6 ความเข้มข้นของ SO_3H หลังจากทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน อัตราส่วนโดยโมลกรดโอเลอิกต่อเมทานอล (1:9) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65°C

ความเข้มข้น/ %wt	จำนวนครั้ง	[SO_3H]/mmol/g		
		ไยดอกรัก	น้ำตาล	Amberlyst 15
1	1	1.6274	1.0240	2.6102
	2	1.5686	0.9874	2.0096
	3	1.5218	0.8652	1.6508
	4	0.4618	0.6008	1.0442
2	1	1.6492	1.0446	2.6102
	2	1.5824	1.0208	2.0218
	3	1.3746	0.9700	1.8004
	4	1.1068	0.9064	0.9342
5	1	1.6402	1.0196	2.6102
	2	1.4828	0.9430	2.1650
	3	1.3864	0.9074	1.6920
	4	1.1036	0.4630	1.0072

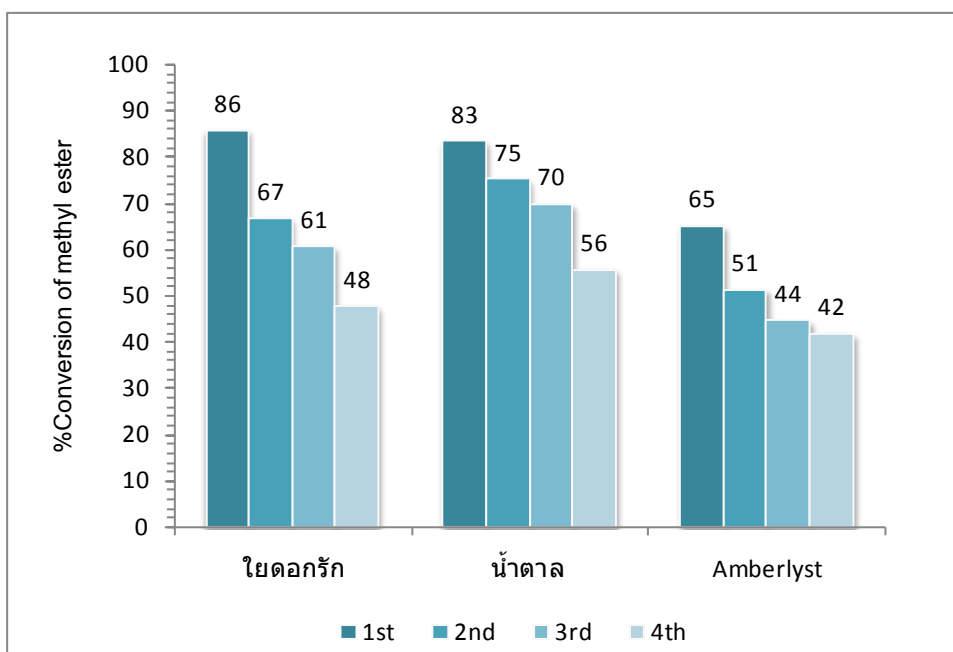
จากที่กล่าวมาด้านบนทำให้เราได้ทราบว่าปริมาณของกรดมีผลต่อปริมาณของเมทิลโอเลเอทที่ได้ โดยทำการทดลองแบบ batch ในช่วง 1 ชั่วโมงแรก ดังนั้นเมื่อทดลองทำการทดลองโดยเพิ่มระยะเวลาเป็น 5 ชั่วโมง ที่เงื่อนไขของการทำปฏิกิริยาแบบเดียวกัน ที่ความเข้มข้นกรดเป็น 2%wt ผลที่ได้แสดงในรูป 3.5 จากรูปจะเห็นได้ชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจากน้ำตาล และ โยดอกรัก เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นเมทิลโอเลเอทมากที่สุดและมีค่าใกล้เคียงกัน โดยเกิดการเปลี่ยนแปลงเกือบร้อยละในครั้งแรก และเมื่อทำปฏิกิริยาซ้ำ การเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลเอท ก็ลดลงตามลำดับ ซึ่งสัมพันธ์กับผลการไทเทรตหาความเข้มข้นของ SO_3H



รูป 3.5 การเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งชนิดต่างๆ กับการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลเอทจากกรดโอเลอิกด้วยเทคนิค NMR อัตราส่วนโดยโมล กรดโอเลอิกต่อเมทานอล (1:9) ที่ความเข้มข้นกรด 2%wt (โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก) เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65°C (หมายเหตุ 1 2 3 4 คือจำนวนครั้งของการทดลองซ้ำ)

3.3.2 เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันสบู่ดำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

รูป 3.6 แสดงผลการทดลองที่ได้และการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ความเข้มข้น 4%wt (โดยน้ำหนักของน้ำมัน) โดยมีเงื่อนไขคือ อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันสบู่ดำเมทานอล (1:9) อุณหภูมิ 65°C ระยะเวลาในการทำการทดลอง 15 วัน ซึ่งเห็นได้ชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากใยดอกกรักนั้นสามารถให้ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ที่มีค่าใกล้เคียงกันกับน้ำตาลสำหรับการใช้ครั้งแรก และเมื่อมีการใช้ซ้ำมากขึ้นพบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นลดลงเนื่องจากปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีค่าลดลง ซึ่งอธิบายได้จากการหลุดของหมู่กรดที่ติดไว้บนวัสดุรองรับดังกล่าว ข้อสังเกตอย่างหนึ่ง สำหรับ Amberlyst15 ที่ใช้ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ที่สภาวะ 65°C และ ความดันบรรยากาศ นั้นจะได้เอสเทอร์ซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่ต่ำกว่ากรณีของตัวเร่งที่เตรียมได้สอดคล้องกับผลการทดลองในรายงานวิจัยอื่น [2-3, 8] ที่ได้รายงานไว้เช่นกัน แม้ว่า Amberlyst15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการใช้ที่สภาวะอุณหภูมิสูง และความดันสูง แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้น หรือเป็นของแข็งที่ต้องใช้เพื่อผลของการเปรียบเทียบของปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ได้



รูป 3.6 การเปรียบเทียบการใช้ซ้ำตัวเร่งชนิดต่างๆ การเปลี่ยนแปลงของเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันสบู่ดำด้วยเทคนิค NMR อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันสบู่ดำต่อเมทานอล (1:9) ที่ความเข้มข้นกรด 4%wt เป็นเวลา 15 วัน ที่อุณหภูมิ 65°C (หมายเหตุ 1 2 3 4 คือจำนวนครั้งของการทดลองซ้ำ)

4.

สรุปผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกันได้เลือกวัสดุรองรับเส้นใยธรรมชาติ และน้ำตาล โดยเปรียบเทียบปริมาณของหมู่ SO_3H กับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าคือ Amberlyst-15 โดยในงานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของ (1) เส้นใยธรรมชาติจากไยหนุ่น และไยดอกกรัก ด้วยการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ตามด้วยปฏิกิริยาคาร์บอนเซชันแบบไม่สมบูรณ์ และปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (2) น้ำตาล ที่เตรียมจากปฏิกิริยาคาร์บอนเซชันแบบไม่สมบูรณ์ และตามด้วยปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน จากผลการวิเคราะห์ปริมาณของหมู่ SO_3H ด้วยการไทเทรตแบบย้อนกลับพบว่าไยดอกกรัก ไยหนุ่น น้ำตาล และ Amberlyst-15 พบว่ามีความเข้มข้นเท่ากับ 1.6614, 0.8980, 0.9988 และ 2.6102 mmol/g ตามลำดับ และค่าที่ได้สอดคล้องกับปริมาณของ S ที่วิเคราะห์ได้จากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค CHNS analyzer พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไยดอกกรัก ไยหนุ่น น้ำตาล และ Amberlyst-15 มีองค์ประกอบของซัลเฟอร์ 4.85, 2.79, 2.90 และ 15.54 %wt ตามลำดับ นอกจากนี้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR สามารถยืนยันหมู่ $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ stretching ซึ่งมีตำแหน่งของสัญญาณเกิดขึ้นที่ประมาณ 1700 และ 1200 cm^{-1}

ตัวเร่งปฏิกิริยาจากไยดอกกรักแสดงถึงความสามารถในการใช้งานได้จริงเมื่อทดสอบกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิก และปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำในการใช้งานครั้งแรก อย่างไรก็ตามเมื่อมีการนำมาใช้ซ้ำยังพบว่าความสามารถในการใช้ซ้ำนั้นยังอยู่ในเกณฑ์ที่ไม่ดีมาก เนื่องจากปริมาณของอคริลเอสเทอร์ที่ได้มีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อจำนวนการใช้ซ้ำมากขึ้น เนื่องมาจากการหลุดของหมู่กรดซัลโฟนิก

5.

เอกสารอ้างอิง

1. Clark J. H. Solid Acids for Green Chemistry. *Acc. Chem. Res.* 2002; **35**: 791-797.
2. Meher L.C, Vidya S. D, Naik S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2006; **10**: 248–268.
3. Kiss A. A, Omota F, Dimian A. C, Rothenberg G. The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation. *Top. Catal.* 2006; **40**: 1–4.
4. Serio M. D, Cozzolino M, Giordano M, Tesser R, Patrono P, Santacesaria E. The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007; **46**: 6379-6384.
5. Mo X., Lotero E., Lu C., Liu Y., Goodwin J. G. A Novel sulfonated carbon composite solid acid catalyst for biodiesel synthesis. *Catal. Lett.* 2008; **123**: 1-6.
6. Toda M., Takagaki A, Okamura M, Kondo J. N, Hayashi S, Domen K, Hara M. Biodiesel made with sugar catalyst. *NATURE* 2005; **438**: 178.
7. Saheb D. N., Jog J. P. Natural fiber polymer composites: A review *Adv. Polym. Tech.* 1999; **18**: 351-363.
8. D. G. Hondrouslis and L. P. Ratowsky, United State Patent, Patent number 5958182.
9. D. G. Hondrouslis, L. P. Ratowsky, N. W. Kinghan and K. T. Bergquist-Kingham, United State Patent, Patent number 6027652.
10. D. G. Hondrouslis, K. T. Bergquist-Kingham and N. W. Kinghan, United State Patent, Patent number 6506307 B1.
11. Onda A., Ochi T., Yanagisawa K., Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. *Green Chem.* 2008; **10**: 1033-1037.
12. Lotero E., Liu Y., Lopez D. E., Suwannakarn K., Bruce. D. A., Goodwin J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005; **44**: 5353-5363.
13. Zong M-H., Duan Z-Q., Lou W-Y., Smith T. J., Wu H., Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. *Green Chem.* 2007; **9**: 434-437.
14. Okamura M., Takagaki A., Toda M., Kondo J. N., Domen K., Tatsumi T., Hara M., Hayashi S. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon. *J. Am. Chem. Soc.* 2006; **128**: 3039-3045.

15. Shaabani A., Rahmati A., Badri Z. Sulfonated cellulose and starch: New biodegradable and renewable solid acid catalysts for efficient synthesis of quinolines. *Catal. Commun.* 2008; **9**: 13-16.
16. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., Hara M. Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, OOH, and OH Groups. *J. Am. Chem. Soc.* 2008; **130**: 12787-12793.
17. Rinaldi R., Schüth F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass. *Energy Environ. Sci.*, 2009; **2**: 610-626.
18. Zuluaga R., Putaux J. L., Cruz J., Vélez J., Mondragon I., Gañán P. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydr Polym.* 2009; **76**. 51-59.
19. Knothe G. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ¹H nuclear magnetic Spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000; **77**, 489-493.
20. Cerian B.M., Pothan L. A., Nguyen-Chung T., Mennig G., Kottaisamy M., Thomas S. A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. *J. Agric. Food Chem.* 2008; **56**, 5617-5627.
21. Zuluaga R., Putaux J. L., Restrepo A., Mondragon I., Gañán P. Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. *Cellulose*. 2007; **14**, 585-592.
22. Sun J. X., Sun X. F., Zhao H., Sun R. C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polym. Degrad. Stabil.* 2004; **84**. 331-339

ผลงานที่ได้จากงานวิจัยนี้

ได้นำเสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในงานประชุมวิชาการ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ 4 ระหว่างวันที่ 12-13 มีนาคม 2555 ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

Abstract

การประชุมวิชาการ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ 4
The 4th Science Research Conference

SCIENCE RESEARCH CONFERENCE

4th



มหาวิทยาลัยนครสวรรค์



มหาวิทยาลัยบูรพา



มหาวิทยาลัยพระยา

วันที่ 12-13 มีนาคม 2555

ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

คำนำ

การประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ 4 จัดขึ้นในระหว่างวันที่ 12-13 มีนาคม 2555 ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร โดยมีคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร มหาวิทยาลัยพะเยา มหาวิทยาลัยบูรพา เป็นเจ้าภาพร่วมกันและมีแผนที่จะจัดการประชุมวิชาการระดับชาตินี้ขึ้นทุกปี มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อพัฒนาผลงานทางวิชาการ ด้านคณิตศาสตร์ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และยกระดับคุณภาพการศึกษาในมหาวิทยาลัยของรัฐ โดยมุ่งส่งเสริมความร่วมมือทางวิชาการระหว่างสถาบันการศึกษา และสร้างความสัมพันธ์ในการพัฒนาผลงานวิจัยร่วมกัน ทำให้เกิดความเข้มแข็งทางด้านวิชาการและงานวิจัย โดยจัดให้มีการประชุมวิชาการครั้งนี้เป็นเวทีให้นักวิจัย อาจารย์ ตลอดจนนิสิตระดับปริญญาตรี ปริญญาโท และปริญญาเอกได้นำเสนอผลงานวิจัย ซึ่งการนำเสนอจะอยู่ในรูปแบบการบรรยายและแบบโปสเตอร์ และผลงานที่ได้รับคัดเลือกในงานประชุมวิชาการครั้งนี้จะมีการเผยแพร่ตีพิมพ์ใน Proceedings ของงานประชุมในรูปสื่อ CD-Rom ซึ่งผ่านคณะกรรมการพิจารณาถ่วงน้ำหนักผลงาน (Peer Review) ก่อนตอบรับตีพิมพ์ซึ่งสามารถนำมาเป็นส่วนหนึ่งของการสำเร็จการศึกษาตามเกณฑ์มาตรฐานหลักสูตร ระดับบัณฑิตศึกษา พ.ศ.2548 ของกระทรวงศึกษาธิการได้ นอกจากนั้นบทความฉบับเต็มภาษาอังกฤษที่มีคุณภาพสูงจะถูกคัดเลือกลงตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ Scientific Research and Essays (SRE) ซึ่งมี Impact Factor : 0.445 โดยมีกิจกรรมทางวิชาการและการนำเสนอผลงานวิจัย ประกอบด้วย 5 กลุ่มสาขา

กลุ่มที่ 1 สาขาฟิสิกส์ ฟิสิกส์ประยุกต์ ฟิสิกส์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และพลังงาน วัสดุศาสตร์ และวิทยาศาสตร์ศึกษา

กลุ่มที่ 2 สาขาวิทยาศาสตร์ชีวภาพ เทคโนโลยีชีวภาพ และวิทยาศาสตร์ศึกษา

กลุ่มที่ 3 สาขาเคมี เคมีสิ่งแวดล้อม และวิทยาศาสตร์ศึกษา

กลุ่มที่ 4 สาขาคณิตศาสตร์ สถิติ และคณิตศาสตร์ศึกษา

กลุ่มที่ 5 สาขาวิทยาการคอมพิวเตอร์ เทคโนโลยีสารสนเทศ และคอมพิวเตอร์ศึกษา

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร มีความมุ่งมั่นที่จะพัฒนาจัดการประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ให้เป็นเวทีวิชาการที่มีมาตรฐาน ทั้งนี้เพื่อการพัฒนาให้นักวิจัย ให้ผลิตผลงานวิจัยด้านคณิตศาสตร์ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีที่มีคุณภาพของประเทศชาติในภาพรวมต่อไป

ในนามคณะกรรมการดำเนินงานการประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ 4 ขอขอบพระคุณวิทยากรรับเชิญผู้ทรงคุณวุฒิทั้งภายในและภายนอกมหาวิทยาลัยนเรศวรที่มีส่วนร่วมในการคัดกรองคุณภาพของผลงานที่นำเสนอ ผู้ที่เข้าร่วมประชุมวิชาการและนำเสนอผลงานวิจัย รวมถึงผู้ที่มีส่วนเกี่ยวข้อง ให้การประชุมวิชาการในครั้งนี้ ประสบความสำเร็จ และบรรลุตามวัตถุประสงค์ที่วางไว้



(ศาสตราจารย์ ดร.สมยศ พลับเพียง)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

รหัส	เรื่อง	หน้า
กลุ่มที่ 3 สาขาเคมี เคมีสิ่งแวดล้อม และวิทยาศาสตร์ศึกษา		
SRP-C20	การกำจัดแคดเมียมจากน้ำเสียโดยการดูดซับบนโพลิโพรพิลีนเคลือบบนเม็ดพลาสติก	340
SRP-C21	การพัฒนาปุ๋ยอินทรีย์ที่มีผลในการเพิ่มผลผลิตของข้าวพันธุ์ปทุมธานี 1	341
SRP-C22	Simultaneous determination of hydroquinone, retinoic acid and corticosteroids in whitening products by HPLC-MS	342
SRP-C23	การวัดปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ในน้ำ โดยการดูดกลืนแสงยูวี	343
SRP-C24	การศึกษาอิทธิพลของลิแกนด์สะพานต่อโครงสร้างและคุณสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อนแบบไดนิวเคลียร์ของโคบอลต์	344
SRP-C25	Positive Charge modification of magnetite nanoparticle surface and its bioconjugation	345
SRP-C26	Functionalization on Single Wall Carbon Nanotube with Aliphatic and Aromatic Fluorocarbon Compounds	346
SRP-C27	IRON(II) SPIN CROSSOVER COORDINATION POLYMERS	347
SRP-C28	การย่อยสลายโดยแสงของฟีนอลในน้ำโดยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนโลหะออกไซด์	348
SRP-C29	การศึกษากาวที่เหมาะสมต่อการฟอกจางสี Cotton blue โดยเอนไซม์หยาบแลคเคสจาก Lentinus polyCrous ประเภท Poster Presentation	349
SRP-C30	การศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์แบบ ไดนิวเคลียร์ที่มีลิแกนด์บีตาไดโคโคเนตต่างกัน	350
SRP-C31	SYNTHESES AND CHARACTERIZIONS OF TIN (II) COMPLEXES CONTAINING 2-IMMINOPYRROLYL LIGANDS	351
SRP-C32	Synthesis of 3-allylation-1-bromo-2-methoxybenzene	352
SRP-C33	Synthesis of 4-allyl-2-methoxy aniline by Smile rearrangement reaction	353
SRP-C34	Synthesis of 4-allyl-2-bromoanisole	354
SRP-C35	การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันสุปลาคั่วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวที่เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาอัลโฟเนชันบนเส้นใยธรรมชาติ: ปฏิกิริยาและการติดตาม	355
SRP-C36	NMR profile ของสารสกัดจากเปราะหอมในชั้นเอทิลอะซิเตด	356
SRP-C37	Effect of ultrasonic for extraction anthocyanins from roselle	357
SRP-C38	การตรึงเปปไทด์นิวคลีอิกแอซิดบนพื้นผิวอนุภาคนาโนแมกนีไทต์	358
SRP-C39	SYNTHESIS OF E/Z-CAPSAICIN ANALOGUES AS A NOVEL ANTI-PAIN AGENT	359
SRP-C40	การศึกษาระบบสิทธิภาพการยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ไทโรซิเนสของสารสกัดหยาบเปลือกสับเลียดไทย	360
SRP-C41	การศึกษาระบบสิทธิภาพของสารสกัดหยาบจากเปลือกในต้นมะขาม	361
SRP-C42	การศึกษากลไกของมอร์แตนท์ในการยับยั้งจากเปลือกประตูนุ่นเส้นฝ้าย	362
SRP-C43	การทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์โดยใช้ดินเบนโทไนท์ที่ผ่านการกระตุ้น	363
SRP-C44	การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ของเหลวไอออนิกที่ยึดเกาะบน Merrifield's resin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.	364
SRP-C45	Using Stratification of Porous Material Based on Polyurethane Foam and Recycled Tyre Granulates to Achieve Sound Absorption	365
SRP-C46	Effect of fillers on polymer composites bipolar plate for PEM Fuel cell	366
SRP-C47	การสังเคราะห์และศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์	367
SRP-C48	Preparation of high strength ultra-high molecular weight polyethylene fibre	368
SRP-C49	การเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งเร่งปฏิกิริยาโดยสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ในเทรต-เอทิลีนไดอามีน	369
SRP-C50	การเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนในเอทิลีนไกลคอล	370
SRP-C51	การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคอปเปอร์คลอไรด์และเททราเอทิลีนเพนทามีนเพนทาเอทิลีนเฮกซามีน	371

การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวที่เตรียมได้
จากการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันบนเส้นใยธรรมชาติ: ปฏิกิริยาและการติดตาม

Synthesis of Biodiesel from a Jatropha Oil using a Sulfonated Natural Fiber Heterogenous
Catalyst: Reaction and Monitoring

พรสวรรค์ อมรศักดิ์ชัย และ มณีรัตน์ นัจจันทร์
Pornsawan Amornsakchai and Maneerat Namjan

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก 65000

โทร +66-55-963434

บทคัดย่อ

ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งสองชนิดจากเส้นใยธรรมชาติได้ถูกเตรียมจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส และการทำปฏิกิริยาการบอไนเซชันแบบไม่สมบูรณ์ และตามด้วยปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน โดยได้เลือกใช้เส้นใยธรรมชาติจากไยหนูและใบดอกรัก สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยการประมาณของหมู่กรดซัลโฟนิกด้วยวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ การหาจุดคงที่ประกอบ การตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR โดยได้เปรียบเทียบกับ Amberlyst-15 และกรดซัลฟูริก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการทำซัลโฟเนชันบนเส้นใยดอกรักนั้นมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด เนื่องจากมีปริมาณของหมู่กรดที่มากกว่า และมีความเสถียรมากกว่าเส้นใยหนู ในงานวิจัยนี้ได้ติดตามการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำกับเมทานอลด้วยการใช้เทคนิคเอ็นเอ็มอาร์ (^1H และ ^{13}C) ซึ่งจากพื้นที่ของสัญญาณของตำแหน่งโปรตอนในเมทิลเอสเทอร์และ $-\text{CH}_2$ ทำให้ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงปริมาณ (คิดเป็น %) ของน้ำมันสบู่ดำที่เปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) ได้

คำสำคัญ: ไบโอดีเซล/ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง/เอ็นเอ็มอาร์

Abstract

Two solid acid catalysts from natural fibers were prepared by the hydrolysis and incomplete carbonization, and then followed by sulfonation. Natural fibers from Calotropis gigantean (Giant Indian Milkweed) and Kapok (White silk cotton) were studied. The properties of these catalysts were investigated in details using titration method, elemental analysis and FT-IR, compared with Amberlyst-15 and homogeneous catalyst (H_2SO_4). The sulfonated Calotropis gigantean catalyst showed the highest catalytic activity. This was due to the high density and stability of its acid sites. In this work, NMR (^1H and ^{13}C) was used to monitor the transesterification of Jatropha oil with methanol. According to ^1H NMR, the integrated intensities of methyl ester protons and $-\text{CH}_2$ allow the calculation of the converted amount (in %) of Jatropha oil to methyl ester (biodiesel).

Keyword: Biodiesel/Solid acid catalyst/NMR

*Corresponding author. E-mail: pornsawana@nu.ac.th