

## การเตรียมหมู่ซัลโฟนิกบนคาร์บอนที่ได้จากชีวมวลเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการผลิตไบโอดีเซล

### Catalyst Derived from Biomass for Biodiesel Production

มณีนรัตน์ น้ำจันทร์

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์

Email : agoon.namjan@gmail.com

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยครั้งนี้ศึกษาการเตรียมหมู่ซัลโฟนิกบนคาร์บอน ( $C-SO_3H$ ) ที่ได้จากวัสดุชีวมวลคือ ฟางข้าว, ชังข้าวโพด และใบสับปะรด เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวีวพันธ์ชนิดกรดในการผลิตไบโอดีเซล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมได้จากนำวัสดุชีวมวลมาผ่าน ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน และ ปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน จากการทดลองพบว่า  $C-SO_3H$  ที่เตรียมจากฟางข้าวมีปริมาณหมู่กรดมากที่สุดคือ 0.4019 มิลลิโมลต่อกรัม และ เมื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวัสดุชีวมวลทั้ง 3 ชนิด ปรากฏตำแหน่งของหมู่ ( $SO_3H$ ), หมู่  $-COOH$ , หมู่  $-OH$  ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดของรูพรุน ด้วยเทคนิค BET พบว่า  $C-SO_3H$  ที่เตรียมจากฟางข้าวมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดเท่ากับ  $241.53 \text{ m}^2/\text{g}$  และมีขนาดรูพรุนเท่ากับ  $3.14 \text{ nm}$  ตามลำดับ สำหรับผลการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $C-SO_3H$  ที่เตรียมจากฟางข้าวในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยทำการศึกษาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดโอเลอิก ต่อ เมทานอล (1:9) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 %wt ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า(สามารถผลิต)การเปลี่ยนแปลงเป็น ไบโอดีเซล (เมทิลโอเลเอท) ได้สูงถึง 88 เปอร์เซ็นต์

**คำสำคัญ :** ตัวเร่งปฏิกิริยา(วีวพันธ์)แบบไม่เป็นเนื้อเดียว ไบโอดีเซล ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน ปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน ปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน

#### Abstract

This research studied sulfonic carbonbase ( $C-SO_3H$ ) derived from biomass (rice straw, corn cob and pineapple leaf) for biodiesel production. The carbon solid acid catalysts from biomass were prepared via a three-step reaction; (1) hydrolysis, (2) carbonization and (3) sulfonation reaction. It was found that sulfonic acid ( $-SO_3H$ ) from rice straw showed the highest acid density at  $0.4019 \text{ mmol/g}$ . FTIR results of three catalysts showed that sulfonation on biomass carbon produced a based solid acid containing three functional acid site:  $-SO_3H$  group,  $-COOH$  group and  $-OH$  group. The surface area and pore size of all catalysts were investigated by BET.  $C-SO_3H$  from rice straw showed the highest surface area ( $241.53 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and the pore size were  $3.14 \text{ nm}$ . The catalyst activity of the  $C-SO_3H$  from rice straw was evaluated using esterification of methanol with oleic acid. The molar ratio of oleic acid to methanol (1:9), the catalyst amount 5 wt%, temperature reaction at  $65^\circ\text{C}$  for 4 hrs produced 88% of high conversion of methyl oleate (biodiesel).

**Keywords :** Heterogeneous catalyst; Biodiesel; Hydrolysis reaction; Carbonization reaction; Sulfonation reaction; Esterification

## 1. บทนำ

ปัจจุบันปริมาณการใช้ไขมันเชื้อเพลิงเพิ่มสูงขึ้นทุกปี ทำให้ทรัพยากรน้ำมันมีปริมาณลดลงอย่างต่อเนื่องดังนั้นจึงได้มีการคิดค้นพลังงานทดแทนเกิดขึ้นไบโอดีเซลเป็นทางเลือกหนึ่ง เนื่องจากไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลสามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลได้โดยตรง ในปัจจุบันมีการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลเกิดขึ้นมากมาย เช่น ชนิดของน้ำมัน ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

ไบโอดีเซลผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) ระหว่างไตรกลีเซอไรด์

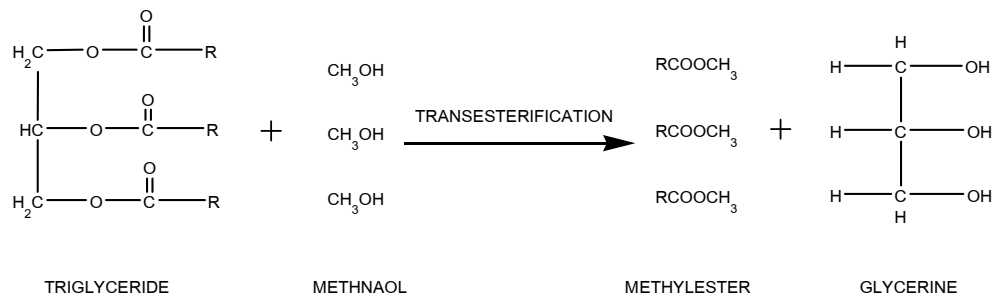


Figure 1. Transesterification of triglycerides [4]

สำหรับการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ทั้งชนิดกรดและเบสนั้นพบว่าการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซลทำได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากมีสถานะเดียวกัน และสามารถใช้ตัวเร่งชนิดดังกล่าวได้เพียงครั้งเดียว จากสาเหตุนี้ทำให้เริ่มมีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) ซึ่งมีข้อดีในเรื่องของการแยกและการนำกลับมาใช้งานซ้ำใหม่ได้ จึงทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจศึกษาและวิเคราะห์ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ สำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยเลือกเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดกรดที่ใช้วัสดุรองรับเป็นคาร์บอนที่เตรียมได้จากวัสดุชีวมวล ซึ่งเป็นของเหลือทิ้งจากภาคการเกษตร ได้แก่ ฟางข้าว ใบสับปะรด และ ชังข้าวโพด โดยเซลล์ลูโลสจากวัสดุชีวมวลต้องผ่านการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพื่อทำให้โมเลกุลของชีวมวลมีขนาดเล็กลง แล้วจึงทำการเผา (carbonization) เพื่อให้ได้คาร์บอนและนำมาทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (sulfonation) กับกรดซัลฟูริกเข้มข้นจะได้เป็นตัวเร่ง

ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ (นิยมใช้เมทานอล) ได้สารผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่าอัลคิลเอสเทอร์ และกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแสดงดังสมการในรูป 1 เนื่องจากในการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นได้ช้ามาก จึงจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้สามารถใช้ได้ทั้งกรดและเบส ในปัจจุบันมีงานวิจัยมากมายได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งและของเหลว ทั้งชนิดกรดและชนิดเบส [1]-[10] การเลือกใช้ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันที่เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซล

ปฏิกิริยาชนิด C-SO<sub>3</sub>H ซึ่งแสดงสมบัติความเป็นกรดเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล

## 2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย

### 2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

วัสดุชีวมวลที่นำมาศึกษาในงานวิจัยนี้เป็นวัตถุดิบที่มีเส้นใยเซลลูโลสเป็นส่วนประกอบได้แก่ ฟางข้าว ชังข้าวโพดและใบสับปะรด ซึ่งมีขั้นตอนวิธีการทดลอง ดังนี้

#### 2.1.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

นำวัสดุชีวมวลใส่ขวดก้นกลม เดิมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 38.40 กรัม และน้ำ 84.00 กรัม ให้ความร้อนที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำไปกรองแบบสุญญากาศล้างด้วยน้ำ จนกว่าจะเป็นกลาง ล้างต่อด้วยน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

### 2.1.2 ปฏิริยาคาร์บอนไนเซชัน

นำวัสดุชีวมวลที่ผ่านการไฮโดรไลซิสแล้ว ใส่ครุซีเบล และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 200, 250, 300, 350, 400, 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

### 2.1.3 ปฏิริยาซัลโฟเนชัน

นำตัวอย่างคาร์บอนที่เผาได้จากปฏิริยาคาร์บอนไนเซชัน มาเติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 100 มิลลิลิตร ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6, 9 และ 12 ชั่วโมง ตามลำดับจะได้ตัวเร่งปฏิริยาวิธีพันธ์ชนิดกรด C-SO<sub>3</sub>H หาปริมาณกรดบนผิวของแข็ง C-SO<sub>3</sub>H ด้วยเทคนิคการไทเทรตย้อนกลับ (Back Titration) [11]-[13]

## 2.2 การทดสอบสมบัติในการเร่งปฏิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันของ C-SO<sub>3</sub>H ที่เตรียมได้

เตรียมกรดโอเลอิกที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดโอเลอิกต่อเมทานอล 1:9 อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส จากนั้นผสมตัวเร่งปฏิริยาที่เตรียมได้ (C-SO<sub>3</sub>H จากฟางข้าว) ที่ความเข้มข้น 5.0%wt (โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก) ลงในเมทานอล ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิริยาที่ 1, 2, 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง จากนั้นทำการหยุดปฏิริยา กรองแยกตัวเร่งปฏิริยาออก ล้างน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้เพื่อแยกเอาแอลกอฮอล์ออก (หลอดทดลองดังกล่าวต้องแช่ในน้ำแข็ง) แล้วปิดหลอดทดลองด้วยพาราฟิล์ม แล้วนำไปแช่ตู้เย็น เมื่อต้องการนำมาวิเคราะห์จุดชั้นของน้ำมันออกมาแล้วเติมโซเดียมซัลเฟต เพื่อเป็นการดูน้ำที่เหลือ แล้วนำไปหมุนเหวี่ยงที่ 2500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นจึงนำไปวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยเทคนิค <sup>1</sup>H-NMR

### 2.2.1 การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วย <sup>1</sup>H-NMR

ละลายสารตัวอย่างใน ดีวเทอร์ร็อกโลโรฟอร์ม (CDCl<sub>3</sub>) แล้วนำไปวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วย <sup>1</sup>H NMR ในปฏิริยาทรานเอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำเมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วย <sup>1</sup>H NMR พบว่ามีพีคของเมทิลเอสเทอร์ ปรากฏที่ประมาณ 3.6 ppm และพีคของ α-เมทิลีนที่ตำแหน่ง 2.3 ppm จะพบในทุกองค์ประกอบของน้ำมันทุกชนิด [14] เมื่อทำ

การอินทิเกรตด้วยโปรแกรม Mestre-c เพื่อหาพื้นที่ของแต่ละพีคของ <sup>1</sup>H NMR ที่เป็นของเมทิลเอสเทอร์ และ α-เมทิลีน ตามความสัมพันธ์ดังสมการ 1 จะทราบถึงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเมทิลเอสเทอร์ (%conversion)

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

- เมื่อ  $C_{ME}$  = การเปลี่ยนแปลงเป็นเมทิลเอสเทอร์  
 $I_{ME}$  = พื้นที่ใต้พีคโปรตอนของเมทิลเอสเทอร์  
 $I_{\alpha-CH_2}$  = พื้นที่ใต้พีคโปรตอนของกลุ่มเมทิลีน  
 2 = จำนวนโปรตอนของกลุ่มเมทิลีน  
 3 = จำนวนโปรตอนของเมทิลเอสเทอร์

## 2.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิริยา

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค FTIR โดยวิเคราะห์ในช่วงเลขคลื่น 4000-600 cm<sup>-1</sup>

วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ และขนาดรูพรุนบนผิวของตัวเร่งปฏิริยาด้วยเครื่อง Surface area and porosity analyzer (BET)

## 3. ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

### 3.1 ผลการหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิริยา

ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำคาร์บอนไนเซชัน ฟางข้าวที่ศึกษาในช่วง 200-500 องศาเซลเซียส เพื่อนำมาเตรียมหมู่ซัลโฟ นิกด้วย ปฏิริยาซัลโฟเนชัน ปริมาณกรดที่ผิวของตัวเร่งปฏิริยา แสดงดังตารางที่ 1 จากผลการทดลองพบว่าฟางข้าวที่เผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส มีปริมาณกรดที่ผิวของตัวเร่งปฏิริยาสูงที่สุด คือ 6.3002 มิลลิโมลต่อกรัมและเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส ปริมาณกรดจะลดลง เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดแผ่นโครงสร้างมีการซ้อนทับกัน จึงทำให้หมู่ซัลโฟนิก (SO<sub>3</sub>H) ติดได้น้อยตรงบริเวณขอบ สอดคล้องกับงานวิจัยของซามูระและคณะ [15] ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำคาร์บอนไนเซชันฟางข้าวคือที่ 350 องศาเซลเซียส

**Table 1.** Acid density of sulfonic carbon base catalyst derived from rice straw at different calcinations temperatures.<sup>a</sup>

Calcination (°C)	Acid density (mmol/g)
200	3.5100
250	4.6763
300	5.1222
350	6.3002
400	0.9220
500	0.3578

<sup>a</sup>Hydrolysis at 100 °C, and sulfonation at 100 °C for 6 hr.

สำหรับผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน ที่ 6, 9 และ 12 ชั่วโมง พบว่าปริมาณกรดในตัวอย่างเท่ากับ 6.3002, 10.1019, 9.2635 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นปริมาณกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มมากขึ้นด้วย แต่ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง ปริมาณกรดลดลงเล็กน้อยเนื่องจากอาจเกิดหมู่ -OH O= เกิดขึ้น [16] สอดคล้องกันผลการทดลองด้วยเทคนิค FTIR ดังนั้นระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันที่เหมาะสมคือ 9 ชั่วโมง

**Table 2.** Acid density and properties of sulfoic carbon catalyst.<sup>a</sup>

catalyst	SO <sub>3</sub> H (mmol/g)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore size (nm)
rice straw	10.1019	241.53	3.14
corn cob	7.0045	31.10	< 1
Pineapple leaf	6.3359	230.10	4.11

<sup>a</sup>Sulfonation of catalysts with sulfuric acid, Carbonization at 350 °C at 9 hr

จากการเปรียบเทียบปริมาณกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการตรึงหมู่กรดซัลโฟนิกบนคาร์บอนที่

ได้จากชีวมวลทั้ง 3 ชนิด คือ ฟางข้าว, ชังข้าวโพด และ ใบสับปะรด ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 2 คาร์บอนที่ได้จากฟางข้าวเมื่อนำมาตรึงหมู่ซัลโฟนิก จะมีปริมาณกรดบนพื้นผิวสูงที่สุด เท่ากับ 10.1019 มิลลิโมลต่อกรัม ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลของพื้นที่ผิวที่วิเคราะห์ได้แสดงดังตารางที่ 2 ที่พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของคาร์บอนที่ได้จากฟางข้าว มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุด 241.53 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องจากฟางข้าวหลังจากทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน คาร์บอนที่ได้มีลักษณะสีดำ ละเอียดมาก และเกิดเป็น แผ่นโพลีไซคลิกอะโรมาติกคาร์บอนที่มีขนาดเล็ก ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ทำให้สามารถตรึงหมู่ ซัลโฟนิกบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากที่สุด [15]

### 3.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FT-IR

จากการยืนยันผลการตรึงหมู่กรดซัลโฟนิกบนคาร์บอนที่ได้จากฟางข้าว ชังข้าวโพด และ ใบสับปะรด แสดงดังรูป 2 (A), (B) และ (C) ซึ่งพบหมู่ฟังก์ชันของ O=S=O ที่ตำแหน่ง 1713 cm<sup>-1</sup> และ 1040 cm<sup>-1</sup> ซึ่งซ้อนทับกับหมู่ C=O ของหมู่ -COOH แต่อย่างไรก็ตามจะพบพีกที่ 1217 cm<sup>-1</sup> มีความกว้างพีกมากขึ้นซึ่งเป็นผลหมู่ของ -SO<sub>3</sub>H ผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ กะระกล และคณะ [17]-[19] และยังพบพีกที่เลขคลื่นในช่วง 3000-3600 cm<sup>-1</sup> เป็นหมู่ฟังก์ชันของ -OH stretching และ C=C ของโพลีอะโรมาติก ที่ประมาณ 1634 และ 1390 cm<sup>-1</sup> นอกจากนี้ยังพบพีกของ aliphatic CH stretching ในช่วง 2900-2950 cm<sup>-1</sup> ซึ่งสัญญาณที่ปรากฏนั้นเป็นลักษณะของเส้นใยโดยทั่วไป และในช่วง 2000-2800 cm<sup>-1</sup> สัญญาณมีความกว้างมาก พีกเกิดจากการคู่ควบของความถี่ (Fermi resonance) หมู่ -OH O= ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจนสอดคล้องกับงานวิจัย ฮาระ และ บอสซินี่ [16]-[20]

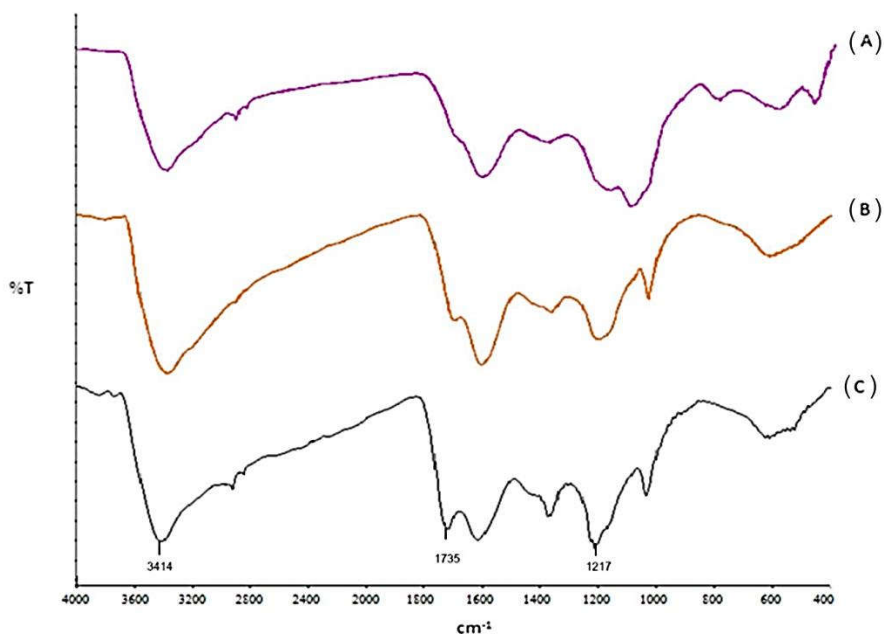


Figure 2. FT-IR patterns of heterogeneous acid catalysts.

(A) rice straw (B) corn cob (C) pineapple leaf

### 3.3 ผลการทดสอบคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ C-SO<sub>3</sub>H ที่เตรียมได้

งานวิจัยนี้ได้ทดสอบคุณสมบัติของ C-SO<sub>3</sub>H ที่เตรียมได้จากฟางข้าวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกรดโอเลอิกกับเมทานอล โดยติดตามปริมาณของเมทิลโอเลเอท (ไบโอดีเซล) ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (NMR) โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดโอเลอิก ต่อ เมทานอล (1:9) ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1-7 ชั่วโมง ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5%wt (โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก) กลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูป 3 โดยโปรตอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl) ของกรดไขมัน จากนั้นเมทานอลเข้าทำปฏิกิริยาตรงหมู่คาร์บอนเนียม ไอออน (carbonium ion) ทำให้เกิดสารตัวกลาง (Intermediate) ขั้นตอนสุดท้ายโปรตอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการ

หลุดออกไป ได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอทเทอร์ (ไบโอดีเซล) ผลการทดลองดังรูป 4 พบว่า เมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นปริมาณเมทิลโอเลเอทก็จะเพิ่มขึ้น และสามารถเปลี่ยนเป็นเมทิลโอเลเอทหรือไบโอดีเซลได้ถึง 80 เปอร์เซ็นต์ ในระยะเวลา 4 ชั่วโมง

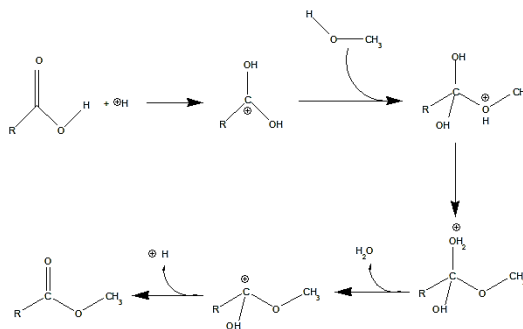


Figure 3. Solid acid-catalyzed reaction mechanism of esterification [21]

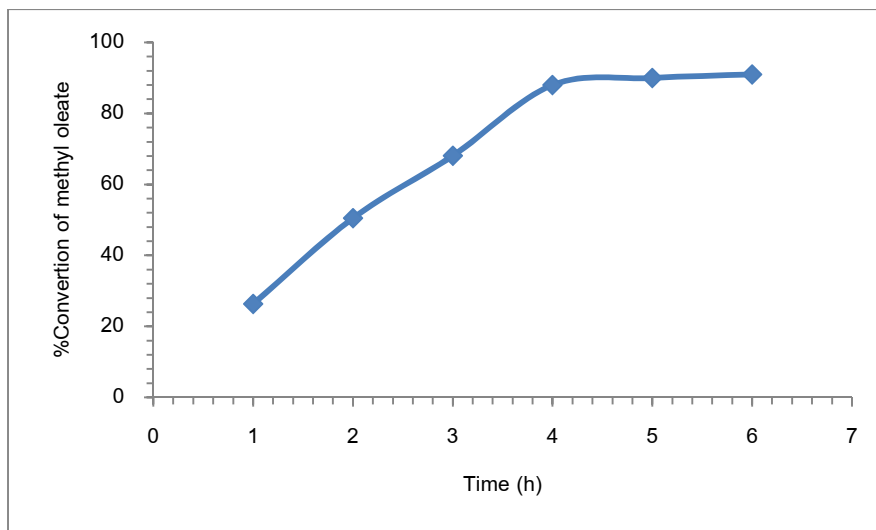


Figure 4. Esterification of oleic acid with methanol (1:9) molar of methanol to oleic acid, 5%wt C-SO<sub>3</sub>H (rice straw), 65 °C

#### 4. สรุปและเสนอแนะ

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารวโรยพันธ์ชนิดกรดจากฟางข้าว ซังข้าวโพด และใบสับปะรดที่ผ่านปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน และ ปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน จากผลการทดลองพบว่าคาร์บอนจากฟางข้าวมีปริมาณกรดหรือหมู่ซัลโฟนิกที่ผิวสูงที่สุดซึ่งมีความสอดคล้องกับพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุน และจากการยืนยันการตรึงหมู่ซัลโฟนิก (SO<sub>3</sub>H) บนคาร์บอนที่เตรียมได้จาก ฟางข้าว ซังข้าวโพด และใบสับปะรดพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ปรากฏหมู่ -SO<sub>3</sub>H, -COOH และ -OH บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และจากการศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ C-SO<sub>3</sub>H จากฟางข้าว อัตราส่วนโดยโมลของกรดโอเลอิก ต่อ เมทานอล (1:9) ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเปลี่ยนกรดโอเลอิกเป็นเมทิลโอเลเอท (ไบโอดีเซล) ได้มากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรทำให้สามารถลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลได้ และมีความน่าสนใจในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำในการผลิตไบโอดีเซลต่อไปได้

#### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ทุนสนับสนุนในการทำวิจัยครั้งนี้

#### บรรณานุกรม

- [1] Ikwuagwu, O. E., Ononogbu I. C. and Njoku O. U. 2000. "Production of biodiesel using rubber [*Hevea brasiliensis* (Kunth.Muell)] seed oil". **Industrial crops and products**.12 (1):57-62.
- [2] Ramadhas, A. S., Jayaraj S. and Muraleedharan C. 2005. "Biodiesel production from high FFA rubber seed oil". **Fuel**. 84 (4):335-340.
- [3] Anakci, M. C. and Van G. J. 2001. "Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids". **Transactions of the ASAE**. 44 (6):1429-1436.
- [4] Phaedra, J. A., John E. and Bridgemohan P. 2015. "The application of calcined marlstones as a catalyst in biodiesel

- production from high free fatty acid coconut oil". **Fuel**.158:372-378.
- [5] Lani, N. S. and et al. 2017. Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production. **Cleaner production**. 146:116-124.
- [6] Teo, S. H., Rashid U. and Taufiq-Yap Y. H. 2014. Biodiesel production from crude jatropha curcas oil using calcium based mixed oxide catalysts. **Fuel**.136:244-252.
- [7] Kouzu, M. and et al. 2008. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**. 87:2798-2806.
- [8] Taufiq-Yap, Y. H. and et al. 2011. Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of jatropha curcas oil to biodiesel. **Biomass and bioenergy**. 35:827-834.
- [9] Wei Sheng Ho, W. and et al. 2014. Evaluation of palm oil mill fly ash supported calcium oxide as a heterogeneous base catalyst in biodiesel synthesis from crude palm oil. **Energy conversion and management**. 88:1167-1178.
- [10] Buasri, A. and et al. 2013. Calcium Oxide Derived from Waste Shells of Mussel, Cockle, and Scallop as the Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. **Hindawi Publishing Corporation the Scientific World**.
- [11] Bonyasi, F. and et al. 2017. Preparation of core/shell nanostructure  $Fe_3O_4@PEG400-SO_3H$  as heterogeneous and magnetically recyclable nanocatalyst for one-pot synthesis of substituted pyrroles by Paal-Knorr reaction at room temperature. **Journal Colloid Interface Sci**. 496:177-187.
- [12] Win, M. and Somsook, E. 2012. Sulfonic-Functionalized Carbon Catalyst for Esterification of High Free Fatty Acid. **Procedia Engineering**. 32:212-218.
- [13] Liu, X. and et al. 2010. Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. **Molecules**. 10:7188-96.
- [14] Fatiha, O. and et al. 2016. "Small scale biodiesel synthesis from waste frying oil and crude methanol in Morocco". **Chinese Journal of Chemical Engineering**. 8
- [15] Okamura, M. and et al. 2006. Acid-Catalyzed Reaction on Flexible Polycyclic Aromatic Carbon in Amorphous Carbon. **Chemistry of Materials**. 18: 3039-3045.
- [16] Hara, Michikazu. 2010. Biodiesel Production by Amorphous Carbon Bearing  $SO_3H$ ,  $COOH$  and Phenolic  $OH$  Groups, a Solid Brønsted Acid. **Catalyst, Top Catal**. 53:805-810.
- [17] Kalakon, K. and Jarupatrakorn, J. 2007. Solid Acid Catalyst for Esterification. In Walailak University. **33rd Congress on Science and Technology of Thailand. (in Thai)**

- [18] Zong, M. and et al. 2007. Preparation of a Sugar Catalyst and Its Use for highly Efficient Production of Biodiesel. **Green Chemistry**. 9:434-437.
- [19] Mo, X. and et al. 2008. A Novel Sulfonated Carbon Composite Solid Acid Catalyst for Biodiesel Synthesis. **Catalysis Letters**. 123:1-6.
- [20] Buzzoni, R. and et al. 1995. Interaction of  $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $(CH_3)_2O$ ,  $CH_3N$ , and Pyridine with the Superacid Perfluorosulfonic Membrane Nafion: An IR and Raman Study. **Journal of Physical Chemistry**. 99:11937-11951.
- [21] Margarita, S. 2011. Biodiesel Production with Solid Catalysts. **Feedstocks and Processing Technologies**. 339-358.