



Carbon-based Solid Acid Catalysts for the Reduction of Fatty Acid Content in Waste Cooking Oil

Rungaroon Pimparu¹, Thitima Saiwongsorn² and Jutitorn Laohapornchaiphan^{1,*}

¹*Faculty of Science and Technology, Phranakorn Si Ayutthaya Rajabhat University*

²*Chemistry Program, Faculty of Science and Technology, Phranakorn Si Ayutthaya Rajabhat University*

**Email: ljutitorn@aru.ac.th*

Received < 23 April 2025 >; Revised < 12 August 2025 >; Accepted < 14 August 2025 >

Abstract

This research prepared carbon-based solid acid catalysts from sugarcane leaves via hydrothermal carbonization-sulfonation processes in combination with perchloric acid and phosphoric acid. The functional groups were examined by Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy and found similar characteristics of all the three solid acid catalysts, which consisted of hydroxyl groups (–OH), carboxyl groups (–COOH), and sulfonic groups (–SO₃H) showing acidic properties on the catalysts. The prepared solid acids had total acid density between 2.26-3.71 mmol/g and sulfonic groups contents between 0.428-0.768 mmol/g. When the solid acid catalysts were tested for the reduction of free fatty acids in vegetable oils with high free fatty acid content prepared by blending palm oil with oleic acid, via esterification with methanol, it was found that the ratio of methanol to starting oil, reaction temperature, and reaction time affected the reduction of free fatty acids. The catalytic reaction in used vegetable oil was tested by varying parameters such as methanol:oil molar ratio, temperature, reaction time, catalyst types, and amounts of catalyst. It was found that the catalyst prepared with phosphoric and sulfuric acids was the most effective in reducing the amount of free fatty acids in used vegetable oil, having the percentage of free fatty acids of 0.95 after 5 hours when using the carbon-based solid acid catalyst (SLPPS) 3% by weight of the starting oil.

Keywords: Carbon-based solid acid catalyst; Hydrothermal carbonization; Esterification; Biodiesel

ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนสำหรับการลดปริมาณกรดไขมันอิสระ ในน้ำมันพืชใช้แล้ว

รุ่งอรุณ พิมพ์ปฐ¹ ฐิติมา สายวงศ์สอน² และ จุติธรณ์ เลาหพรชัยพันธ์^{1,*}

¹คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา

²สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา

*Email: ljutitorn@aru.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนจากไบอ้อยผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน-ซัลโฟเนชันร่วมกับการใช้กรดเปอร์คลอริกและกรดฟอสฟอริก การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด (FT-IR) สเปกโทรสโกปีพบลักษณะที่คล้ายคลึงกันของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งทั้งสามชนิดซึ่งประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) หมู่คาร์บอกซิล (-COOH) และหมู่ซัลโฟนิก (-SO₃H) ที่แสดงความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา กรดของแข็งที่เตรียมได้มีปริมาณกรดทั้งหมดอยู่ระหว่าง 2.26-3.71 มิลลิโมลต่อกรัม และมีปริมาณของหมู่ซัลโฟนิกอยู่ระหว่าง 0.428-0.768 มิลลิโมลต่อกรัม เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งไปทดสอบการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงซึ่งเตรียมได้จากการผสมน้ำมันปาล์มกับกรดโอเลอิกผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันกับเมทานอล พบว่าอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้น อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลต่อการลดลงของปริมาณกรดไขมันอิสระ การเร่งปฏิกิริยาในน้ำมันพืชใช้แล้วได้รับการทดสอบโดยการปรับเปลี่ยนตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้น อุณหภูมิ เวลาการทำปฏิกิริยา ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้กรดฟอสฟอริกและกรดซัลฟูริกสามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วได้มากที่สุด โดยมีปริมาณกรดไขมันอิสระเหลือเพียงร้อยละ 0.95 หลังทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอน (SLPPS) ปริมาณร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมันตั้งต้น

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอน; ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน; เอสเทอริฟิเคชัน; ไบโอดีเซล

บทนำ

ไบโอดีเซล (biodiesel) เป็นเชื้อเพลิงทางเลือกชนิดหนึ่งที่มีการวิจัยเพื่อนำมาใช้ประโยชน์กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่มีศักยภาพในการนำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลที่ได้จากกระบวนการกลั่นปิโตรเลียม ทั้งนี้เพราะไบโอดีเซลมีคุณสมบัติการเผาไหม้ที่ใกล้เคียงน้ำมันดีเซลทั่วไปจึงสามารถนำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยตรง และยังมีผลกระทบต่อมลพิษ เช่น แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และสารประเภทพอลิไซคลิกเอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) ออกสู่สิ่งแวดล้อมที่น้อยกว่า (Bajpai and Tyagi, 2006; McCarthy, Rasul and Moazzem, 2011; Mishra and Goswami, 2018) เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการเผาไหม้ของน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม

การผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันทำโดยการนำน้ำมันพืชวัตถุดิบ เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันเรพซิด (คาโนลา) เป็นต้น ซึ่งประกอบด้วยสารประเภทไตรกลีเซอไรด์ มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) กับแอลกอฮอล์สายสั้น (short-chain alcohols) เช่น เมทานอลหรือเอทานอล โดยใช้เบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้เป็นสารประเภทอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid alkyl esters, FAEs) หลาย ๆ ชนิด ซึ่งผสมกันเป็นน้ำมันไบโอดีเซล และมีกลีเซอรอลเป็นผลผลิตพลอยได้ของปฏิกิริยา (Wan Osman *et al.*, 2024) การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีข้อจำกัดที่ทำให้การผลิตไบโอดีเซลมีต้นทุนสูง (Atabani *et al.*, 2012) คือจะต้องใช้น้ำมันวัตถุดิบที่มีปริมาณของกรดไขมันอิสระ (free fatty acids, FFAs) ต่ำกว่าร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาสะaponification กับกรดไขมันอิสระ (Leung, Wu and Leung, 2010) ซึ่งจะทำให้เกิดสบู่และเป็นปัญหาในการแยกผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล และทำให้ร้อยละผลผลิตของสารประเภทอัลคิลเอสเทอร์ลดลง

วิธีการหนึ่งในการลดต้นทุนของการผลิตไบโอดีเซลคือการเลือกใช้แหล่งวัตถุดิบที่มีราคาถูกและไม่เป็นน้ำมันสำหรับบริโภค เช่น ไขมันสัตว์ น้ำมันพืชที่ใช้แล้ว น้ำมันจากสาหร่าย และน้ำมันจากสบู่ดำ เป็นต้น อย่างไรก็ตามการใช้วัตถุดิบน้ำมันที่มีราคาถูกเหล่านี้จำเป็นต้องมีการปรับสภาพของน้ำมัน (pretreatment) เพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในปริมาณมากเสียก่อน (Leung, Wu and Leung, 2010; Meher, Vidya Sagar and Naik, 2006) ซึ่งสามารถทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (esterification) ของกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันตั้งต้นกับแอลกอฮอล์โดยใช้กรด เช่น กรดซัลฟูริก (H₂SO₄) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Changmai *et al.*, 2020) เพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระออกจากน้ำมันวัตถุดิบก่อนการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป และยังทำให้ได้อัลคิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระเป็นผลิตภัณฑ์

แม้ว่ากรดซัลฟูริกซึ่งเป็นกรดของเหลวที่นิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงและมีราคาถูก แต่ยังมีข้อเสียทั้งเรื่องความยุ่งยากในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาและการทำให้ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์ ซึ่งทำให้กระบวนการผลิตไบโอดีเซลทั้งหมดนั้นไม่คุ้มค่า (Parangi and Mishra, 2020) ที่ผ่านมานักวิจัยจึงได้ให้ความสนใจในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid acid catalysts) ซึ่งมีข้อได้เปรียบในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์และการนำกลับมาใช้ใหม่ อีกทั้งยังสามารถปรับคุณสมบัติของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ประสิทธิภาพและความแรง และจำนวนของหมู่ฟังก์ชันที่แสดงความเป็นกรด รวมทั้งการปรับลักษณะพื้นผิวให้เหมาะสมกับการนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย (Guo *et al.*, 2023; Parangi and Mishra, 2020)

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานคาร์บอน (carbon-based catalysts) สามารถสังเคราะห์ให้มีคุณลักษณะได้หลากหลาย และมีความเสถียรต่ออุณหภูมิและปฏิกิริยาสูงเมื่อเทียบกับกรดของแข็งชนิดอื่น ๆ (Mahajan and Gupta, 2020; Nakajima and Hara, 2012) นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานคาร์บอนยังสามารถเตรียมได้ง่ายจากแหล่งคาร์บอนที่หลากหลาย เช่น น้ำตาล แป้ง เซลลูโลส รวมถึงวัสดุชีวมวล (biomass) ที่เหลือทิ้งจากการเกษตรซึ่งมีอยู่เป็นจำนวนมากในประเทศไทย โดยมีการวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน-ซัลโฟเนชันในขั้นตอนเดียวจากขานอ้อยสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับเมทานอลได้ดี โดยให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดโอเลอิกที่สูงกว่า 97 ภายในเวลา 3 ชั่วโมง (Laohapornchaiphan, 2021)

วัตถุประสงค์การวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนจากไบอ้อยผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน-ซัลโฟเนชัน (hydrothermal carbonization-sulfonation) โดยการใช้กรดเปอร์คลอริกในการปรับสภาพไบอ้อย และการใช้กรดฟอสฟอริกร่วมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อลดอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน-ซัลโฟเนชัน รวมทั้งเพื่อศึกษาผลของสภาวะในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการลดปริมาณ

กรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน นอกจากนี้ยังศึกษาการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งที่เตรียมขึ้น

วิธีดำเนินการวิจัย

วัสดุ สารเคมี และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

ใบอ้อยเก็บรวบรวมจากพื้นที่เกษตรกรรมใน อ.หันคา จ.ชัยนาท น้ำมันพืชที่ใช้ศึกษาเป็นน้ำมันปาล์มสำหรับประกอบอาหารที่มีขายทั่วไป น้ำมันพืชใช้แล้วเป็นน้ำมันปาล์มที่ผ่านการใช้งานทอดอาหารในครัวเรือนซึ่งมีค่ากรดเท่ากับ 4.47 มิลลิกรัม KOH ต่อกรัมของน้ำมัน สารเคมีที่ใช้ในการวิจัยเป็นเกรดวิเคราะห์ ได้แก่ กรดซัลฟูริก (H_2SO_4 , 98% QReC) กรดเปอร์คลอริก (HClO_4 , 70% QReC) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4 , 85% QReC) กรดโอเลอิก ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, Extra Pure, Loba) เมทานอล (CH_3OH , 99.5% RCI Labscan) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH, 85% QReC) และน้ำกลั่น (ค่าความต้านทานไฟฟ้า $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$) เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย ได้แก่ รีแอกเตอร์ออตโตเคลป (DT100) ตู้บลมร้อน (Memmert, UM300) เครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน (Onilab, MS-H380-Pro) และเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (PerkinElmer Spectrum Two)

การเตรียมวัสดุชีวมวลตั้งต้น (Sugarcane Leaves, SL)

นำใบอ้อยมาล้างให้สะอาดด้วยน้ำประปาและน้ำกลั่น จากนั้นนำไปตากแดดจนแห้ง แล้วนำมาอบแห้งอีกครั้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำใบอ้อยแห้งไปบดด้วยเครื่องบดแล้วร่อนด้วยตะแกรงขนาดประมาณ 40 mesh

การเตรียมถ่านไฮโดรคาร์บอนจากใบอ้อย (Sugarcane Leaves-Carbonization, SLC)

นำผงใบอ้อยไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน โดยเติมผงใบอ้อยจำนวน 3 กรัม และน้ำกลั่นปริมาตร 20 มิลลิลิตร ลงในรีแอกเตอร์ออตโตเคลป ปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปให้ความร้อนในตู้บลมร้อน ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นกรองแยกผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้และล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 600 มิลลิลิตร (3 ครั้ง) แล้วนำของแข็งที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนจากใบอ้อยโดยใช้กรดซัลฟูริก (Sugarcane Leaves-Sulfuric, SLS)

นำผงใบอ้อยไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน-ซัลโฟเนชันในขั้นตอนเดียว โดยเติมผงใบอ้อยจำนวน 3 กรัม น้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร และกรดซัลฟูริกเข้มข้นปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงในรีแอกเตอร์ออตโตเคลป ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปให้ความร้อนในตู้บลมร้อนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นกรองแยกผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้และล้างด้วยน้ำร้อนจนปราศจากซัลเฟตไอออน (ทดสอบโดยหยดสารละลายแบเรียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ลงในสารละลายที่ผ่านการกรอง จนไม่เกิดการตกตะกอนของแบเรียมซัลเฟต) แล้วนำของแข็งที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนจากใบอ้อยโดยใช้กรดเปอร์คลอริกและกรดซัลฟูริก (Sugarcane Leaves-Perchloric-Sulfuric, SLPCS)

ปรับสภาพผงใบอ้อยด้วยกรดเปอร์คลอริกก่อนนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน-ซัลโฟเนชัน โดยแช่ผงใบอ้อยจำนวน 3 กรัม ในกรดเปอร์คลอริกเข้มข้นปริมาตร 20 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำมารองและล้างด้วยน้ำร้อนจนสารละลายที่ผ่านการกรองมี pH เป็นกลาง จากนั้นนำไปอบแห้ง แล้วจึงนำมาใส่ลงในรีแอกเตอร์ออตโตเคลป และเติมกรดซัลฟูริกเข้มข้นปริมาตร 15 มิลลิลิตร นำไปให้ความร้อนในตู้บลมร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นกรองแยกผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้และล้างด้วยน้ำร้อนจนปราศจากซัลเฟตไอออน (ทดสอบโดยหยดสารละลายแบเรียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ลงในสารละลายที่ผ่านการกรอง จนไม่เกิดการตกตะกอนของแบเรียมซัลเฟต) แล้วนำของแข็งที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนจากใบอ้อยโดยใช้กรดฟอสฟอริกและกรดซัลฟูริก (Sugarcane Leaves-Phosphoric-Sulfuric, SLPPS)

นำผงใบอ้อยมาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันในสภาวะที่มีกรดฟอสฟอริกอยู่ด้วยก่อน แล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน-ซัลโฟเนชัน โดยเติมผงใบอ้อยจำนวน 3 กรัม และเติมกรดฟอสฟอริกปริมาตร 20 มิลลิลิตร ลงในรีแอกเตอร์ออตโตเคลป ปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปให้ความร้อนในเตาอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง กรองและล้างด้วยน้ำร้อนจนสารละลายที่ผ่านการกรองมี pH เป็นกลาง จากนั้นนำไปอบแห้ง แล้วจึงนำมาใส่ในรีแอกเตอร์ออตโตเคลป และเติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 15 มิลลิลิตร นำไปให้ความร้อนในตู้บลมร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็น

เวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นกรองแยกผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้และล้างด้วยน้ำร้อนจนปราศจากซิลเฟตไอออน (ทดสอบโดยหยดสารละลายแบรียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ลงในสารละลายที่ผ่านการกรอง จนไม่เกิดการตกตะกอนของแบรียมซิลเฟต) แล้วนำของแข็งที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy)

นำตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนที่เตรียมได้ รวมทั้งวัสดุชีวมวลตั้งต้นและถ่านไฮโดรคาร์จากไบโอยล์ไปเตรียมตัวอย่างโดยผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) แล้วนำไปวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ในช่วงเลขคลื่น $4000-400\text{ cm}^{-1}$

การวิเคราะห์หาปริมาณกรดทั้งหมด (total acid density) และปริมาณของหมู่ซัลโฟนิค ($-\text{SO}_3\text{H}$ content) บนตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์หาปริมาณกรดทั้งหมดทำได้โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอน จำนวน 0.05 กรัม ผสมลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร แล้วนำไปเขย่าในอ่างอัลตราโซนิกที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นกรองส่วนสารละลายไปทำการไทเทรตหาปริมาณของเบสที่เหลือกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร โดยใช้ฟีนอล์ฟทาเลอินเป็นอินดิเคเตอร์

การวิเคราะห์หาปริมาณของหมู่ซัลโฟนิคทำได้โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอน จำนวน 0.05 กรัม ผสมลงในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร นำไปเขย่าในอ่างอัลตราโซนิกที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นกรองส่วนสารละลายไปทำการไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร โดยใช้ฟีนอล์ฟทาเลอินเป็นอินดิเคเตอร์

การศึกษาการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่มีค่ากรดสูงผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

เพื่อให้มีความสม่ำเสมอของน้ำมันตั้งต้นตลอดการศึกษาลดปริมาณของอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้น อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการลดปริมาณกรดไขมันอิสระ จึงมีการเตรียมน้ำมันตั้งต้นที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงโดยการผสมกรดโอเลอิกลงในน้ำมันปาล์มในปริมาณร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก (ค่ากรดเริ่มต้น 6.85 มิลลิกรัม KOH ต่อกรัมของน้ำมัน)

ในแต่ละการทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนที่เตรียมได้จำนวน 0.1 กรัม (ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของน้ำมันตั้งต้น) ลงในหลอดแก้วทนความดัน จากนั้นเติมน้ำมันตั้งต้นจำนวน 10 กรัม และอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้น 8:1 10:1 12:1 และ 15:1 โดยโมล (จำนวนโมลของน้ำมันคำนวณโดยใช้ค่ามวลโมเลกุลเฉลี่ย (Hsiao *et al.*, 2021)) แล้วปิดฝาหลอดแก้วให้สนิท นำไปให้ความร้อนพร้อมคนด้วยแม่เหล็กตลอดเวลาในอ่างน้ำมันที่อุณหภูมิ 30 50 70 และ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 5 7 และ 9 ชั่วโมง เมื่อครบเวลานำหลอดแก้วออกจากอ่างน้ำมัน ปล่อยให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วถ่ายของผสมทั้งหมดลงในหลอดพลาสติกแล้วนำไปหมุนเหวี่ยงที่ 4000 รอบต่อนาที เพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง จากนั้นแบ่งส่วนใสในชั้นน้ำมันไปชั่งให้ได้มวลที่แน่นอน แล้วนำไปไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ฟีนอล์ฟทาเลอินเป็นอินดิเคเตอร์ แล้วคำนวณร้อยละของกรดไขมันอิสระในรูปของกรดโอเลอิก (%FFA) หลังสิ้นสุดปฏิกิริยา ดังสมการที่ 1

$$\%FFA = \frac{(V - B) \times 282 \times M}{1000 \times W} \times 100\% \quad (1)$$

เมื่อ V คือ ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตน้ำมันตัวอย่างจนถึงจุดยุติ (มิลลิลิตร)

B คือ ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต Blank จนถึงจุดยุติ (มิลลิลิตร)

282 คือ มวลต่อโมลของกรดโอเลอิก (กรัม)

M คือ ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (โมลต่อลิตร)

W คือ มวลของน้ำมันตัวอย่าง (กรัม)

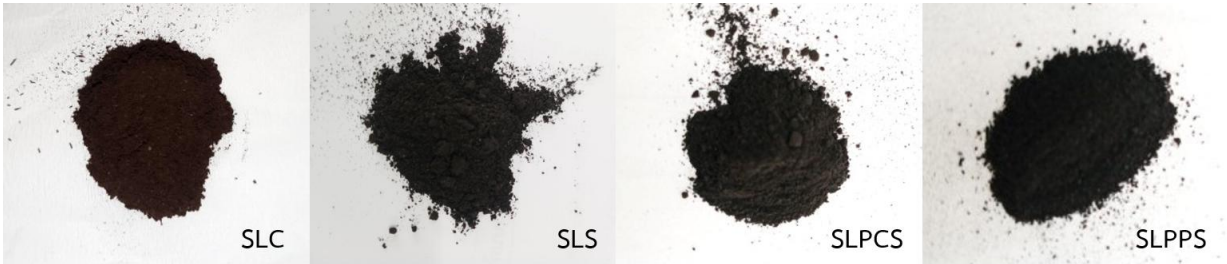
การศึกษาการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว

การศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วใช้วิธีการเดียวกันกับการศึกษาในน้ำมันพืชที่มีค่ากรดสูง แต่เปลี่ยนน้ำมันตั้งต้นเป็นน้ำมันพืชใช้แล้วซึ่งมีค่ากรดเริ่มต้น 4.47 มิลลิกรัม KOH ต่อกรัมของน้ำมัน ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนและถ่านไฮโดรคาร์จากไบโอยล์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของน้ำมันตั้งต้น และใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้น 12:1 ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว
ทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง SLPPS ในปริมาณร้อยละ 0.5-3 โดยน้ำหนักของน้ำมันตั้งต้น และ
เมทานอลในอัตราส่วน 12:1 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา
ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนทั้ง 3 ชนิดที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล
คาร์บอนในเซชัน-ซิลโฟเนชันต่างสภาวะ (SLS, SLPCS, SLPPS) มีลักษณะเป็นของแข็งร่วนสีดำ โดยที่ SLPCS และ SLPPS มี
ลักษณะเป็นผงละเอียดและมีการกระจายตัวดีกว่า SLS ในขณะที่ถ่านไฮโดรคาร์จากไบอ้อย (SLC) มีลักษณะเป็นของแข็งสี
น้ำตาลเข้ม ดังแสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 ลักษณะทางกายภาพของถ่านไฮโดรคาร์จากไบอ้อยและตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอน

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงในตารางที่ 1 การปรับสภาพไบ
อ้อยด้วยกรดเปอร์คลอริกก่อนนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน-ซิลโฟเนชัน (SLPCS) พบว่าร้อยละโดยมวล
ของผลิตภัณฑ์ของแข็งมีปริมาณน้อยที่สุด ทั้งนี้อาจมีสาเหตุสองประการ ประการแรกคือการปรับสภาพวัสดุชีวมวลหรือผงไบ
อ้อยอาจเกิดการสูญเสียสารบางส่วนไปก่อนกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน เนื่องจากกรดเปอร์คลอริกทำให้เกิดการ
สลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและโครงสร้างบางส่วนของลิกนินซึ่งเป็นองค์ประกอบในวัสดุชีวมวล (He *et al.*, 2015;
Woiciechowski *et al.*, 2020) อีกประการหนึ่งคือในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันใช้เวลานานกว่าการเตรียมตัวเร่ง
ปฏิกิริยากรดของแข็งชนิดอื่น อาจทำให้กระบวนการควบแน่นและพอลิเมอไรเซชันซึ่งเป็นกระบวนการที่ทำให้สารที่เกิดขึ้น
ระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันเกิดการรวมตัวเป็นถ่านไฮโดรคาร์ (Sevilla and Fuertes, 2009; Sharma,
Sarmah and Dubey, 2020) เกิดขึ้นได้น้อยกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งชนิดอื่น ๆ

ตารางที่ 1 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งที่เตรียมได้

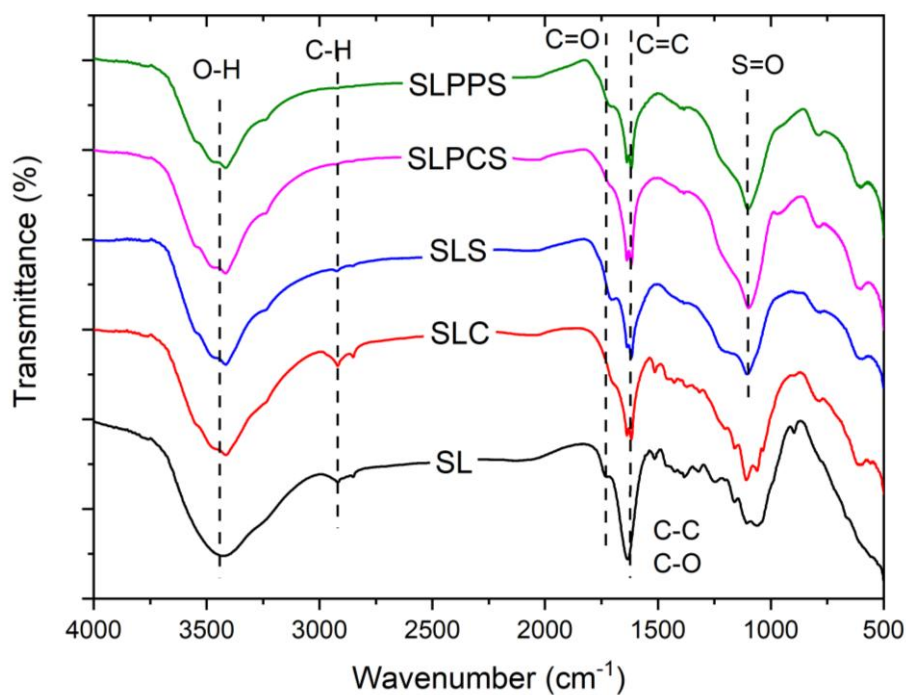
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง (%w/w)
SLC	53.67±0.47
SLS	55.84±1.18
SLPCS	28.17±0.23
SLPPS	54.00±0.47

n = 4 ครั้ง

เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด (FT-IR) สเปกโตรสโกปีใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและชนิดของพันธะต่าง ๆ
จากภาพที่ 2 วัสดุชีวมวลหรือผงไบอ้อย (SL) ถ่านไฮโดรคาร์จากไบอ้อย (SLC) และตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนที่
เตรียมได้ทั้ง 3 ชนิด (SLS, SLPCS, SLPPS) ปรากฏแถบการสั่นแบบยืดของพันธะใน O-H (3430 cm^{-1}) C-H (2920 cm^{-1})
และ C=O (1730 cm^{-1}) (Peng *et al.*, 2010) แสดงว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน-ซิลโฟเนชันที่ใช้ในการเตรียม
ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ยังคงมีหมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยออกซิเจนที่หลากหลาย รวมถึงหมู่
ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) แต่จะเห็นการลดลงเล็กน้อยของหมู่ไฮดรอกซิล และการเปลี่ยนแปลงของ

แถบการสั่นที่เกี่ยวข้องกับพันธะ C-O และ C-C ในช่วงเลขคลื่น $\sim 1400-1000\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการใช้กรดร่วมในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันทำให้โครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของไบโอสเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ยังพบการเปลี่ยนแปลงการพันธะ C=C ในโครงสร้างลิกนินที่เลขคลื่น $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเกิดกระบวนการแอโรมาไทเซชันและกระบวนการพอลิเมอไรเซชันในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันเกิดเป็นแผ่นคาร์บอนโพลีแอโรแมติก (Sevilla and Fuertes, 2009; Toda *et al.*, 2005) ซึ่งมีส่วนสำคัญในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของแข็งจากสารที่เกิดขึ้นหลากหลายระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันของวัสดุชีวมวล

การใช้กรดซัลฟูริกในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งทั้ง 3 ชนิด ทำให้เกิดการปรากฏขึ้นของแถบการสั่นที่เกี่ยวข้องกับพันธะ S=O ในหมู่ซัลโฟนิค ($-\text{SO}_3\text{H}$) ที่ช่วงเลขคลื่น $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ (Erdem and Azko, 2017; Kang *et al.*, 2017; Li and Zeng, 2017) แสดงให้เห็นว่าการใช้กรดซัลฟูริกทำให้เกิดกระบวนการซัลโฟเนชันควบคู่ไปกับการเกิดกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอน SLPCS และ SLPPS ซึ่งเตรียมจากการใช้กรดเปอร์คลอริกและกรดฟอสฟอริกพร้อมด้วย พบว่าไม่ปรากฏชนิดของหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนบนสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนทั้ง 2 ชนิด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง SLS ที่เตรียมโดยใช้กรดซัลฟูริกในขั้นตอนเดียว แต่จะพบว่ามีลักษณะและความเข้มของแถบการสั่นที่เกี่ยวข้องกับหมู่ซัลโฟนิคในสัดส่วนที่ต่างกัน ซึ่งอาจแสดงว่าปริมาณ ความแรง รวมถึงตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้องนี้มีความแตกต่างกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนที่เตรียมได้ทั้ง 3 ชนิด



ภาพที่ 2 FT-IR สเปกตรัมของวัสดุชีวมวลหรือผงไบโอส (SL) ผ่านไฮโดรคาร์จากไบโอส (SLC) และตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด

ผลการวิเคราะห์ปริมาณกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนแสดงดังในตารางที่ 2 พบว่าการใช้กรดเปอร์คลอริกในการปรับสภาพวัสดุชีวมวลก่อนนำมาเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา SLPCS และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา SLPPS ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันในสองขั้นตอนโดยใช้กรดฟอสฟอริกในขั้นแรกก่อนการซัลโฟเนชันในขั้นตอนที่สอง ช่วยเพิ่มปริมาณกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา SLS โดยใช้กรดซัลฟูริกในขั้นตอนเดียว นอกจากนี้การใช้กรดเปอร์คลอริกและกรดฟอสฟอริกยังส่งผลต่อปริมาณของหมู่ซัลโฟนิคซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีความแรงของกรดสูงบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SLPCS มีปริมาณของหมู่ซัลโฟนิคน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SLS อย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา SLPPS มีปริมาณของหมู่ซัลโฟนิคมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SLS เล็กน้อย ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา SLPPS ยังสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา SLS ที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 220 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นนี้อาจเป็นผลมาจากการที่

กรดฟอสฟอริกที่ใช้ในขั้นตอนแรกช่วยในการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและโครงสร้างของลิกนินบางส่วน (Chen *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2014) และอาจช่วยให้กระบวนการซัลโฟเนชันในขั้นตอนที่สองเกิดขึ้นได้ง่าย โดยไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูงและระยะเวลาในการทำให้โครงสร้างลิกโนเซลลูโลสสลายตัวเช่นเดียวกับการกรดซัลฟูริกในขั้นตอนเดียว สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา SLPCS แม้ว่าจะสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และมีปริมาณกรดทั้งหมดสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SLS แต่พบว่ามีปริมาณของหมู่ซัลโฟนิกน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอีก 2 ชนิด จึงอาจกล่าวได้ว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดหมู่ซัลโฟนิกบนตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะแม้ว่ากรดเปอร์คลอริกจะมีความแรงที่สูงกว่ากรดฟอสฟอริกและอาจทำให้เกิดการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและโครงสร้างบางส่วนของลิกนินได้มากกว่า แต่การใช้กรดฟอสฟอริกในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันของไบอ้อยทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา SLPPS ที่มีปริมาณของหมู่ซัลโฟนิกสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SLPCS นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่าการใช้กรดฟอสฟอริกช่วยให้สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนจากวัสดุชีวมวลได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 180 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเริ่มเกิดการสลายตัวภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มัล (Ighalo *et al.*, 2025)

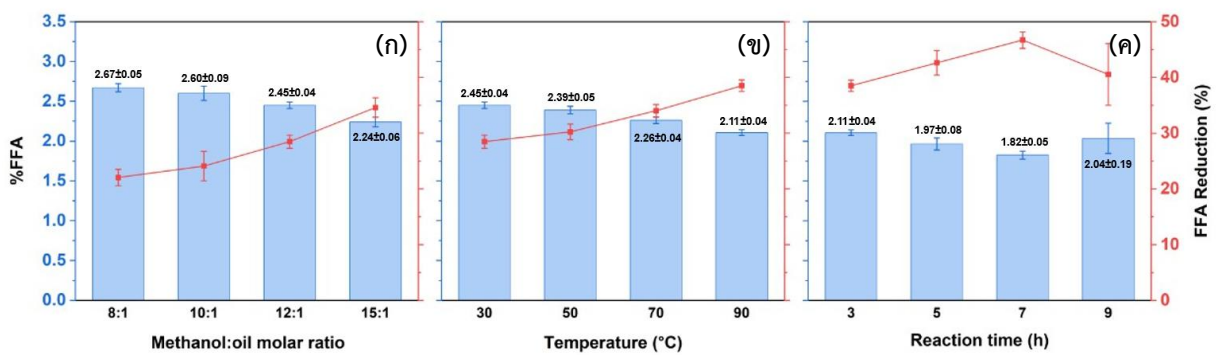
ตารางที่ 2 ปริมาณกรดทั้งหมด และปริมาณของหมู่ซัลโฟนิกบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณกรดทั้งหมด (mmol/g)	ปริมาณของหมู่ซัลโฟนิก (mmol/g)
SLC	0.98±0.01	-
SLS	2.26±0.03	0.761±0.001
SLPCS	2.76±0.01	0.429±0.071
SLPPS	3.71±0.04	0.768±0.003

n = 4 ครั้ง

การลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่มีค่ากรดสูงผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

การเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกที่ผสมในน้ำมันพืช (ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนที่เตรียมผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันในขั้นตอนเดียวโดยใช้กรดซัลฟูริก (SLS) พบว่าทั้งอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา มีผลต่อการลดลงของปริมาณกรดไขมันอิสระ ดังแสดงในภาพที่ 3



ภาพที่ 3 ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ (%FFA) และร้อยละการลดลงของปริมาณกรดไขมันอิสระ (FFA Reduction) ในน้ำมันพืชที่มีค่ากรดสูง โดยการปรับเปลี่ยน (ก) อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้นอุณหภูมิ (ข) อุณหภูมิ และ (ค) เวลาในการทำปฏิกิริยา

ผลของอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้น

จากภาพที่ 3ก เมื่อทำปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา SLS ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของน้ำมันตั้งต้นที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้น 8:1 10:1 12:1 และ 15:1 โดยโมล พบว่าปริมาณเมทานอลเพิ่มขึ้นทำให้ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระลดลงได้มากขึ้น ทั้งนี้อาจเกิดจากปริมาณที่เพิ่มขึ้นของแอลกอฮอล์ช่วยลดความหนืดของน้ำมัน และช่วยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอ

รีฟิเคชันสามารถผันกลับได้ (Ding, He and Li, 2011) โดยจะเห็นว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งแต่ 12:1 ขึ้นไป จะทำให้ปริมาณของกรดไขมันอิสระลดลงต่ำกว่าร้อยละ 2.5 โดยมวล ทั้งนี้ผู้วิจัยได้เลือกใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้น 12:1 โดยโมล ในการศึกษาผลอุณหภูมิต่อไป เนื่องจากเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้นจาก 10:1 เป็น 12:1 โดยโมล พบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระลดลงอย่างมีนัยสำคัญ และแม้ว่าการใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้นเพิ่มขึ้นเป็น 15:1 จะทำให้ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระลดลงได้มากขึ้น แต่ก็จะเป็นการสิ้นเปลืองเมทานอลและจะต้องใช้เวลามากขึ้นในการแยกเมทานอลออกจากผลิตภัณฑ์

ผลของอุณหภูมิ

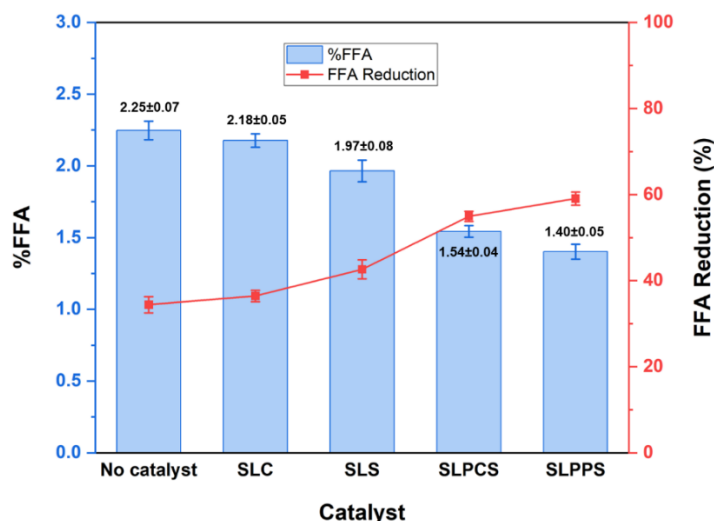
จากภาพที่ 3 ข เมื่อทำปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา SLS ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของน้ำมันตั้งต้น และใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้น 12:1 โดยโมล เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 30 50 70 และ 90 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระในน้ำมันจะลดลง เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Zavarize *et al.*, 2023) ทำให้ปริมาณกรดไขมันอิสระลดลงร้อยละ 38.5 เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่พบว่าอุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญในการทำปฏิกิริยาของกรดไขมันอิสระ (Marchetti and Errazu, 2008; Trubiano, Borio and Errazu, 2007)

ผลของเวลาการทำปฏิกิริยา

จากภาพที่ 3 ค เมื่อทำปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา SLS ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของน้ำมันตั้งต้น และใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้น 12:1 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 5 7 และ 9 ชั่วโมง พบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระในน้ำมันลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น โดยปริมาณของกรดไขมันอิสระจะลดลงถึงร้อยละ 1.82 โดยน้ำหนักของน้ำมันตั้งต้น หรือคิดเป็นร้อยละการลดลงของกรดไขมันอิสระเท่ากับ 46.7 หลังทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 7 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม เมื่อทำปฏิกิริยานานถึง 9 ชั่วโมง พบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระที่คำนวณได้มีค่ามากขึ้น ซึ่งอาจเป็นได้ว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น อาจเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเมทิลเอสเทอร์แล้วเปลี่ยนกลับมาเป็นกรดไขมันอิสระอีกครั้งหนึ่ง เนื่องจากมีน้ำเป็นอีกผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่พบว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระจะมีเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม เนื่องจากเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานานกว่าเวลาที่เหมาะสมจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในทิศทางตรงกันข้าม (Saha and Goud, 2015) ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระเป็นเมทิลเอสเทอร์ลดลง

การลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนที่เตรียมได้ทั้ง 3 ชนิดไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของน้ำมันตั้งต้น และใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้น 12:1 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4

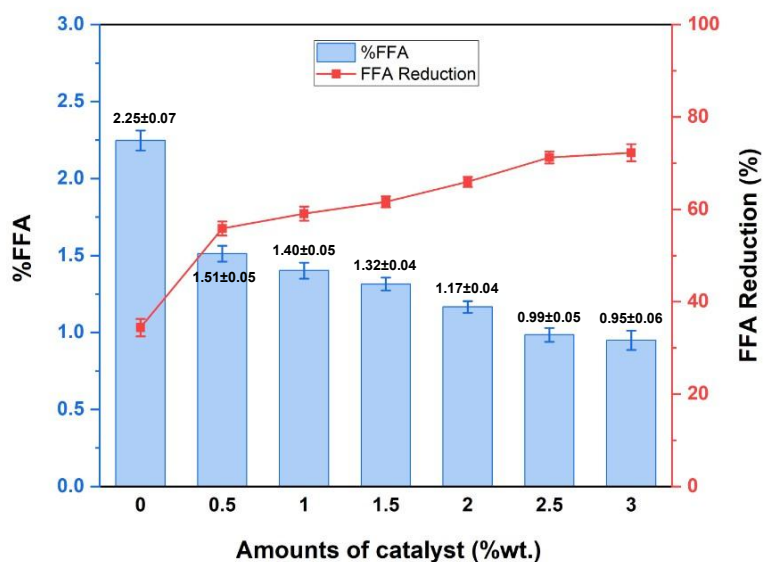


ภาพที่ 4 ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ (%FFA) และร้อยละการลดลงของปริมาณกรดไขมันอิสระ (FFA Reduction) ในน้ำมันพืชใช้แล้วโดยการปรับเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา

จากภาพที่ 4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนที่เตรียมขึ้นมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วแตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนที่เตรียมโดยใช้กรดสองชนิด (SLPCS และ SLPPS) สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้กรดซัลฟูริกในขั้นตอนเดียว (SLS) ซึ่งเมื่อพิจารณาลำดับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากับปริมาณกรดทั้งหมดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางที่ 2) พบว่ามีความสอดคล้องกัน กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนที่มีปริมาณกรดทั้งหมดมากกว่าจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า อย่างไรก็ตามการมีปริมาณกรดทั้งหมดสูงอาจไม่ได้แสดงว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีเสมอไป เนื่องจากตำแหน่งของหมู่กรดที่จะสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้จะต้องมีความแรงของกรดที่สูงพอ (Laohapornchaiphan, Smith and Smith, 2017; Pi *et al.*, 2022) ดังจะเห็นได้จากกรณีของถ่านไฮโดรชาร์ที่มีเฉพาะหมู่ฟังก์ชันที่มีความแรงของกรดต่ำ เช่น หมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) และหมู่คาร์บอกซิล ($-COOH$) สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้เพียงเล็กน้อย และจากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่า ถ่านไฮโดรชาร์ที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่มีความแรงของกรดสูง เช่น หมู่ซัลโฟนิค ($-SO_3H$) ไม่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับเมทานอล (Laohapornchaiphan, 2021) แสดงว่าการลดลงเล็กน้อยของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วในกรณีของถ่านไฮโดรชาร์จากไบออยล์ (SLC) อาจเป็นผลมาจากกระบวนการอื่น ๆ เช่น การดูดซับของกรดไขมันอิสระบนพื้นผิวของวัสดุคาร์บอน (Schneider *et al.*, 2019; Wong, Tze and Chin, 2023)

เมื่อพิจารณาปริมาณของหมู่ซัลโฟนิคบนตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SLPPS ซึ่งมีปริมาณของหมู่ซัลโฟนิคมากที่สุดแสดงประสิทธิภาพในการลดปริมาณของไขมันอิสระได้สูงที่สุด โดยทำให้กรดไขมันอิสระลดลงร้อยละ 59.1 เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา SLPCS ซึ่งมีปริมาณของหมู่ซัลโฟนิคน้อยที่สุดในระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งที่เตรียมได้ทั้ง 3 ชนิด พบว่าสามารถลดปริมาณของกรดไขมันอิสระได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SLS กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา SLPCS ซึ่งมีปริมาณของหมู่ซัลโฟนิคเท่ากับ 0.429 มิลลิโมลต่อกรัม มีร้อยละการลดลงของกรดไขมันอิสระเท่ากับ 54.9 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา SLS ซึ่งมีปริมาณของหมู่ซัลโฟนิคเท่ากับ 0.761 มิลลิโมลต่อกรัม สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้ร้อยละ 42.6 แสดงว่านอกจากปริมาณของหมู่ซัลโฟนิคแล้ว ยังมีปัจจัยอื่น ๆ ที่ช่วยในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา และการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ ที่อาจมีส่วนช่วยในการเข้าทำปฏิกิริยาบนบริเวณเร่ง (active sites) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งควรมีการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและกลไกในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มเติมต่อไป

นอกจากนี้จากการศึกษาพบว่าปริมาณของตัวเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งก็มีผลในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระ จากภาพที่ 5 สรุปได้ว่าเมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วได้มากขึ้น โดยเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง SLPPS ในปริมาณร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมันตั้งต้นสามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้เหลือเพียงร้อยละ 0.95 หลังจากทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 5 ชั่วโมง



ภาพที่ 5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา SLPPS ในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะจากการวิจัย

ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนที่ใช้ในงานวิจัยนี้เตรียมจากไบอ้อยผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนใน เซลล์-โซลโฟเนชัน ในสภาวะที่แตกต่างกัน จากการศึกษาพบว่า การปรับสภาพวัสดุชีวมวลด้วยกรดเปอร์คลอริกก่อนกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซลล์ และการใช้กรดฟอสฟอริกในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซลล์ในขั้นตอนแรกก่อนนำไป เซลล์-โซลโฟเนชันโดยใช้กรดซัลฟูริกในขั้นตอนที่สอง นอกจากจะช่วยลดอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนใน เซลล์-โซลโฟเนชันแล้ว ยังสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว ซึ่งเป็นผลมาจาก ปริมาณกรดทั้งหมดที่แตกต่างกันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้น อุณหภูมิ เวลาใน การทำปฏิกิริยา และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง ยังมีผลต่อการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่มีค่ากรดสูง ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันกับเมทานอล ผลการวิจัยในครั้งนี้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งฐานคาร์บอนที่เตรียม ขึ้นสามารถใช้ในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ผ่านการใช้แล้วได้ ซึ่งจะช่วยให้ น้ำมันพืชที่ใช้แล้วนี้มีความ เหมาะสมในการเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซล และยังทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของ กรดไขมันอิสระอีกด้วย ทั้งนี้เพื่อให้เข้าใจผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะต่าง ๆ มากขึ้น ควรมีการศึกษาคุณลักษณะ ทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งด้วยเทคนิคอื่น ๆ เพิ่มเติม นอกจากนี้ควรมีการศึกษาเสถียรภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเป็นแนวทางในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงโดยใช้สภาวะที่มีต้นทุนต่ำและเป็นมิตรต่อ สิ่งแวดล้อมมากขึ้น ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนของการผลิตไบโอดีเซลจากแหล่งน้ำมันวัตถุดิบที่มีราคาถูกลดลงต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา ที่สนับสนุนสถานที่และ เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

References

- Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Badruddin, I. A., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H. and Mekhilef, S. (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16(4), 2070-2093.
- Bajpai, D. and Tyagi, V. K. (2006). Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits. **Journal of Oleo Science**, 55(10), 487-502.
- Changmai, B., Vanlalveni, C., Ingle, A. P., Bhagat, R. and Rokhum, S. L. (2020). Widely used catalysts in biodiesel production: a review. **RSC Advances**, 10(68), 41625-41679.
- Chen, D., Tang, W., Wang, H., Sheng, Y., Tan, X., Shi, Y., Fan, W. and Ge, S. (2023). Phosphoric acid pretreatment of poplar to optimize fermentable sugars production based on orthogonal experimental design. **Frontiers in Chemistry**, 11, 1119215.
- Ding, J., He, B. and Li, J. (2011). Biodiesel Production from Acidified Oils via Supercritical Methanol. **Energies**, 4(12), 2212-2223.
- Erdem, B. and Azko, Ç. (2017). B-SBA-15-SO₃H: a versatile mesoporous catalyst. **Journal of Porous Materials**, 24(5), 1237-1246.
- Guo, Y., Delbari, S. A., Sabahi Namini, A., Le, Q. V., Park, J. Y., Kim, D., Varma, R. S., Jang, H. W., T-Raissi, A., Shokouhimehr, M. and Li, C. (2023). Recent developments in solid acid catalysts for biodiesel production. **Molecular Catalysis**, 547, 113362.
- He, Y.-C., Liu, F., Gong, L., Lu, T., Ding, Y., Zhang, D.-P., Qing, Q. and Zhang, Y. (2015). Improving Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover Pretreated by Ethylene Glycol-Perchloric Acid-Water Mixture. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 175(3), 1306-1317.
- Hsiao, M.-C., Liao, P.-H., Lan, N. V. and Hou, S.-S. (2021). Enhancement of Biodiesel Production from High-Acid-Value Waste Cooking Oil via a Microwave Reactor Using a Homogeneous Alkaline Catalyst. **Energies**, 14(2), 437.

- Ighalo, J. O., Akaeme, F. C., Georgin, J., de Oliveira, J. S. and Franco, D. S. P. (2025). Biomass Hydrochar: A Critical Review of Process Chemistry, Synthesis Methodology, and Applications. **Sustainability**, 17(4), 1660.
- Kang, S., Zhang, G., Yang, X., Yin, H., Fu, X., Liao, J., Tu, J., Huang, X., Qin, F. G. F. and Xu, Y. (2017). Effects of p-Toluenesulfonic Acid in the Conversion of Glucose for Levulinic Acid and Sulfonated Carbon Production. **Energy & Fuels**, 31(3), 2847-2854.
- Laohapornchaiphan, J. (2021). Preparation of carbon-based solid acid catalysts for esterification of oleic acid (in Thai). **Proceedings of the 12th Rajamangala Surin National Conference** (pp. A104-A115). September 16-17, 2021. Surin: Rajamangala University of Technology Isan SURIN Campus.
- Laohapornchaiphan, J., Smith, C. B. and Smith, S. M. (2017). One-step Preparation of Carbon-based Solid Acid Catalyst from Water Hyacinth Leaves for Esterification of Oleic Acid and Dehydration of Xylose. **Chemistry – An Asian Journal**, 12(24), 3178-3186.
- Leung, D. Y. C., Wu, X. and Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, 87(4), 1083-1095.
- Li, Y. and Zeng, D. (2017). Synthesis and characterization of flower-like carbon spheres solid acid from glucose for esterification. **Materials Letters**, 193, 172-175.
- Mahajan, A. and Gupta, P. (2020). Carbon-based solid acids: a review. **Environmental Chemistry Letters**, 18(2), 299-314.
- Marchetti, J. M. and Errazu, A. F. (2008). Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass and Bioenergy**, 32(9), 892-895.
- McCarthy, P., Rasul, M. G. and Moazzem, S. (2011). Comparison of the performance and emissions of different biodiesel blends against petroleum diesel. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, 6(4), 255-260.
- Meher, L. C., Vidya Sagar, D. and Naik, S. N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 10(3), 248-268.
- Mishra, V. K. and Goswami, R. (2018). A review of production, properties and advantages of biodiesel. **Biofuels**, 9(2), 273-289.
- Nakajima, K. and Hara, M. (2012). Amorphous Carbon with SO₃H Groups as a Solid Brønsted Acid Catalyst. **ACS Catalysis**, 2(7), 1296-1304.
- Parangi, T. and Mishra, M. K. (2020). Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production. **Comments on Inorganic Chemistry**, 40(4), 176-216.
- Peng, L., Philippaerts, A., Ke, X., Van Noyen, J., De Clippel, F., Van Tendeloo, G., Jacobs, P. A. and Sels, B. F. (2010). Preparation of sulfonated ordered mesoporous carbon and its use for the esterification of fatty acids. **Catalysis Today**, 150(1), 140-146.
- Pi, Y., Liu, W., Wang, J., Peng, G., Jiang, D., Guo, R. and Yin, D. (2022). Preparation of Activated Carbon-Based Solid Sulfonic Acid and Its Catalytic Performance in Biodiesel Preparation. **Frontiers in Chemistry**, 10, 1-10.
- Saha, R. and Goud, V. V. (2015). Ultrasound assisted transesterification of high free fatty acids karanja oil using heterogeneous base catalysts. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 5(2), 195-207.
- Schneider, L. T., Bonassa, G., Alves, H. J., Meier, T. R. W., Frigo, E. P. and Teleken, J. G. (2019). Use of rice husk in waste cooking oil pretreatment. **Environmental Technology**, 40(5), 594-604.
- Sevilla, M. and Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, 47(9), 2281-2289.
- Sharma, H. B., Sarmah, A. K. and Dubey, B. (2020). Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process

- parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 123, 109761.
- Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, J. N., Hayashi, S., Domen, K. and Hara, M. (2005). Biodiesel made with sugar catalyst. **Nature**, 438(7065), 178-178.
- Trubiano, G., Borio, D. and Errazu, A. (2007). Influence of the operating conditions and the external mass transfer limitations on the synthesis of fatty acid esters using a *Candida antarctica* lipase. **Enzyme and Microbial Technology**, 40(4), 716-722.
- Wan Osman, W. N. A., Rosli, M. H., Mazli, W. N. A. and Samsuri, S. (2024). Comparative review of biodiesel production and purification. **Carbon Capture Science & Technology**, 13, 100264.
- Wang, Q., Wang, Z., Shen, F., Hu, J., Sun, F., Lin, L., Yang, G., Zhang, Y. and Deng, S. (2014). Pretreating lignocellulosic biomass by the concentrated phosphoric acid plus hydrogen peroxide (PHP) for enzymatic hydrolysis: Evaluating the pretreatment flexibility on feedstocks and particle sizes. **Bioresource Technology**, 166, 420-428.
- Woiciechowski, A. L., Neto, C. J. D., de Souza Vandenberghe, L. P., de Carvalho Neto, D. P., Sydney, A. C. N., Letti, L. A. J., Karp, S. G., Torres, L. A. Z. and Soccol C. R. (2020). Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance–Conventional processing and recent advances. **Bioresource Technology**, 304, 122848.
- Wong, S. F., Tze, T. A. N. and Chin, Y. H. (2023). Pre-treatment of waste cooking oil by combined activated carbon adsorption and acid esterification for biodiesel synthesis via two-stage transesterification. **Biofuels**, 14(9), 967-977.
- Zavarize, D. G., Vieira, G. E. G. and de Oliveira, J. D. (2023). Kinetics of free fatty acids esterification in waste frying oil using novel carbon-based acid heterogeneous catalyst derived from Amazonian Açaí seeds – Role of experimental conditions on a simpler pseudo first-order reaction mechanism. **Catalysis Communications**, 180, 106716.