การตกผลึกร่วมแว็กซ์/คาร์ดานอลในน้ำมันจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ปรับสภาพ

Wax/Cardanol Co-precipitation in Treated Cashew Nut Shell Liquid

เศรษฐการ พรมศิริ และ สุรัตน์ อารีรัตน์*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 10520

บทคัดย่อ

น้ำมันจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ (CNSL) เป็นสารประกอบฟีนอลิกที่มีประโยชน์ซึ่งได้จากแหล่งธรรมชาติ โดยมีองค์ประกอบหลักเป็นคาร์ดานอลซึ่งเป็นอัลคิลฟีนอลที่ไม่อิ่มตัวมีสายโซ่ตรงของอะลิฟาติคจำนวนคาร์บอน 15 อะตอม ที่ตำแหน่งเมต้า ในงานวิจัยนี้ศึกษาการแยกคาร์ดานอลจากน้ำมัน CNSL ปรับสภาพด้วยการตกผลึกร่วมกับพาราฟินแว็กซ์ กระบวนการตกผลึกร่วมทำให้ได้สารป้องกันการเสื่อมสภาพเนื่องจากการออกซิเดชันที่เป็นของผสมระหว่างแว็กซ์/คาร์ดานอลสำหรับใช้ผสมยาง โดยศึกษาการตกผลึกร่วมในหลอดทดลองด้วยการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนการตกผลึกและอุณหภูมิการตกผลึก จากผลการทดลองพบว่าเมื่อทำการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 30 °ซ ด้วยอัตราส่วนของแว็กซ์ร้อยละ 27 โดยน้ำหนัก แว็กซ์/คาร์ดานอลสามารถตกผลึกได้เป็นของแข็งสีน้ำตาลและสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของของแข็งแว็กซ์/คาร์ดานอลได้ด้วยเทคนิค GC-FID เพื่อใช้อธิบายแบบจำลองอุณหพลศาสตร์สมดุลของแข็ง-ของเหลวของตกผลึกร่วมของแว็กซ์/คาร์ดานอล โดยใช้สมบัติเชิงความร้อนในเทอมของค่าอุณหภูมิตกผลึกและเอนทาลปีที่วิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค DSC และค่าคงที่สมดุลของแข็ง-ของเหลวที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิตกผลึกร่วมสามารถประมาณได้โดยใช้แบบจำลองอุณหพลศาสตร์การตกผลึกของปิโตรเลียมแว็กซ์ โดยค่าคงที่สมดุลของแข็ง-ของเหลวของคาร์ดานอลมีค่าอยู่ในช่วง 0.55 – 0.81

คำสำคัญ: คาร์ดานอล การตกผลึกร่วม สารป้องกันการเสื่อมสภาพเนื่องจากการออกซิเดชัน

Abstract

Cashew nut shell liquid (CNSL), a renewable natural resource contains some useful phenolic compounds. The main composition is cardanol, a meta33-substituted normal long chain (C_{15}) unsaturated alkylphenol. This work aims to separate cardanol from thermal treated CNSL by co-precipitating with paraffin wax. The co-precipitating process enables us to produce a blended anti-oxidation between wax and cardanol for rubber compounding. An apparatus for precipitating has been set up at a laboratory scale to determine its yield with variation of cooling temperature and wax compositions. It was found that at cooling temperature lower than 30 °C with wax composition about 27% by wt., wax/cardanol blends can be precipitated and become dark brown solid wax. The composition of precipitated wax/cardanol blends were investigated by GC-FID. In order to describe thermodynamic model of solid-liquid equilibrium of this co-precipitation system, the thermal properties such as cooling temperature and its enthalpy were determined by using DSC. By adapting the thermodynamic model of petroleum wax solidification, we could successfully estimate the composition of wax/cardanol blends as a function of cooling temperature. The solid–liquid equilibrium constants of cardanol estimated by the applying model were the range of 0.55 – 0.81.

Key words: Cardanol, Co-precipitation, Anti-oxidation

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

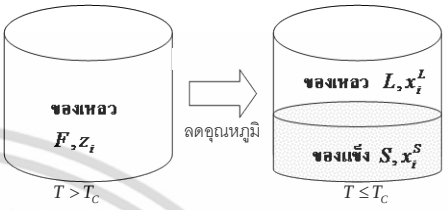
1. บทนำ

ในปัจจุบันโรงงานกะเทาะเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์มีการใช้เมล็ดมะม่วงหิมพานต์เป็นวัตถุดิบจำนวนมาก ทำให้มีเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์เป็นของเสียเหลือใช้มีจำนวนมากตามกำลังการผลิตที่เพิ่มขึ้น ก่อให้เกิดปัญหาต่อเกษตรกรและผู้ประกอบการในการกำจัด รวมทั้งยังส่งผลกระทบต่อภาวะสิ่งแวดล้อมอีกด้วย โดยทั่วไปน้ำมันจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ (Cashew nut shell liquid, CNSL) มีส่วนประกอบของกรดอนาคาร์ดิค (Anacardic acid) คาร์ดานอล (Cardanol) และคาร์ดอล (Cardol) ที่เป็นแอลกอฮอล์กลุ่มของสารประกอบฟีนอลชนิดหนึ่งในปริมาณมากกว่าร้อยละ 90 [1] และเมื่อนำน้ำมัน CNSL มาปรับสภาพด้วยปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันทำให้กรดอนาคาร์ดิคจะเปลี่ยนเป็นคาร์ดานอล ซึ่งน้ำมัน CNSL ที่ปรับสภาพถูกมีปริมาณของคาร์ดานอลประมาณร้อยละ 80 – 90 โดยน้ำหนัก และจากการศึกษาของ Rodrigues และคณะ[2] พบว่าคาร์ดานอลเป็นสารที่มีสมบัติในการช่วยป้องกันการเสื่อมสภาพเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในยาง โดยจัดเป็นสารป้องกันการเสื่อมสภาพยางในกลุ่มของอนุพันธ์ฟีนอล แต่อย่างไรก็ตามน้ำมัน CNSL ปรับสภาพ เป็นสารประกอบของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ไม่สะดวกในการนำไปประยุกต์ใช้กับการผสมยางคอมปาวด์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาสารเติมแต่งจากน้ำมัน CNSL ปรับสภาพ โดยทำให้มีลักษณะเป็นของแข็งที่สามารถนำมาใช้งานได้ง่ายในอุตสาหกรรมยาง ซึ่งสารเติมแต่งที่เป็นของแข็งนี้ สามารถทำได้โดยการตกผลึกร่วมกับพาราฟินและไมโครคริสตัสไลน์แว็กซ์

ในขั้นตอนการตกผลึกร่วมของแว็กซ์กับคาร์ดานอลโดยทั่วไปพบว่าสัดส่วนโมลของของผสมและอุณหภูมิของกระบวนการที่ต้องมีการควบคุมให้สารละลายผสมเย็นตัวลงจนเกิดกระบวนการตกผลึก จัดเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้ควบคุมคุณภาพของสารเติมแต่งที่ต้องการผลิตได้ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่ต้องพัฒนาสมการทางอุณหพลศาสตร์ ในเทอมของค่าคงที่สมดุลของแข็ง-ของเหลว เพื่อนำมาใช้อธิบายและทำนายความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกร่วมกับปริมาณของคาร์ดานอลที่ผสมอยู่ในสารเติมแต่งที่เตรียมได้

2. ทฤษฎีพื้นฐาน

พฤติกรรมการตกผลึกร่วมระหว่างแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL เมื่อทำการลดอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิตกผลึกของแว็กซ์แสดงได้ดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 การตกผลึกร่วมระหว่างแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL

จากของผสมแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL ในสถานะของเหลวที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิตกผลึก เมื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่าอุณหภูมิตกผลึกของผสมแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL จะเกิดการตกผลึก โดยจำนวนโมลของแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL ที่ตกผลึกเป็นของแข็งสามารถคำนวณได้จากการคำนวณแบบเฟลช (Flash calculation) และเทอมที่แสดงถึงความสามารถในการเกิดการตกผลึกเป็นของแข็งแสดงในเทอมของค่าคงที่สมดุลของแข็ง-ของเหลว (K^{SL}) ซึ่งเป็นอัตราส่วนของสัดส่วนโมลขององค์ประกอบที่เป็นของแข็งต่อสัดส่วนโมลขององค์ประกอบที่เหลืออยู่ในของเหลว ซึ่งในงานวิจัยนี้จะพิจารณาค่าคงที่สมดุลของแข็ง-ของเหลวของคาร์ดานอล (K_{car}^{SL}) ตามสมการที่ (1)

$$K_{car}^{SL} = \frac{x_{car}^S}{x_{car}^L} \tag{1}$$

โดยตัวห้อย car คือคาร์ดานอล และจากสมการที่ (1) ปริมาณของคาร์ดานอลในวัฏภาคของแข็ง (x_{car}^S) หรือของเหลว (x_{car}^L) สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GC-FID และในการศึกษาจะทำการเปรียบเทียบ K_{car}^{SL} ดังแสดงในสมการที่ (1) กับค่าที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองอุณหพลศาสตร์ของสมดุลของแข็ง-ของเหลว ซึ่งได้จากการเท่ากันของฟูกาซิตี (Fugacity) ของคาร์ดานอลที่มีอยู่ในสารละลายผสมในวัฏภาคของแข็งและของเหลว ดังแสดงในสมการที่ (2)

$$\hat{f}_{car}^S = \hat{f}_{car}^L \tag{2}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย $\hat{f}_{Car}^{S}, \hat{f}_{Car}^{L}$ คือฟูกาซิตีของคาร์ดานอลในผลึกของแข็งและของเหลวที่ได้จากสารละลายผสมระหว่างแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL ปรับสภาพ ซึ่งสามารถแสดงได้ในลักษณะความสัมพันธ์ในเทอมของสัดส่วนโมล สัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีมาตรฐาน สัมประสิทธิ์แอกติวิตี และค่า Poynting factor สำหรับวัฏภาคของเหลวและของแข็งของคาร์ดานอลแสดงได้ดังสมการที่ (3) และ (4) ตามลำดับ

$$\hat{f}_{car}^{L} = \gamma_{car}^{L} f_{car}^{0L} x_{car}^{L} \exp\left(\int (V_{car}^{L}/RT)dP\right) \quad (3)$$

$$\hat{f}_{car}^{S} = \gamma_{car}^{S} f_{car}^{0S} x_{car}^{S} \exp\left(\int (V_{car}^{S}/RT)dP\right) \quad (4)$$

เมื่อแทนค่าฟูกาซิตีจากสมการที่ (3) และ (4) ในสมการที่ (2) และจัดรูปสมการในเทอมของค่า K_{car}^{SL} แสดงได้ดังสมการที่ (5)

$$K_{car}^{SL} = \frac{x_{car}^{S}}{x_{car}^{L}} = \frac{\gamma_{car}^{L} f_{car}^{0L}}{\gamma_{car}^{S} f_{car}^{0S}} \exp\left(\int \frac{V_{car}^{L} - V_{car}^{S} dP}{RT}\right) \quad (5)$$

เนื่องจากทำการตกผลึกที่ความดันคงที่ 1 บรรยากาศทำให้สามารถละทิ้งเทอม Poynting factor ในสมการที่ (5) ได้

ในงานวิจัยนี้ได้ประยุกต์ใช้การประมาณค่าอัตราส่วนของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีและฟูกาซิตีมาตรฐานของคาร์ดานอลจากผลการศึกษาการตกผลึกของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันดิบ ที่พัฒนาขึ้นโดย P. Leelavanichkul และคณะ[3] ที่สามารถทำนายการตกผลึกของแว็กซ์ในน้ำมันดิบได้อย่างถูกต้อง เนื่องจากคาร์ดานอลมีโครงสร้างของส่วนที่เป็นอะลิฟาติกจำนวนคาร์บอน 15 อะตอม เช่นเดียวกับสารประกอบพาราฟิน แสดงได้ดังสมการที่ (6) และ (7) ตามลำดับ

$$\frac{f_{car}^{0L}}{f_{car}^{0S}} = \exp\left(\frac{\Delta H_{car}^{f}}{RT}\left(1-\frac{T}{T_{car}^{f}}\right) - \frac{1}{RT}\int_{T}^{T_i^f}\left(C_P^L - C_P^S\right)dT + \frac{1}{R}\int_{T}^{T_i^f}\frac{C_P^L - C_P^S}{T}dT\right) \quad (6)$$

$$\frac{\gamma_{car}^{L}}{\gamma_{car}^{S}} = \exp\left[\frac{v_{car}}{RT}\left[\left(\delta_m^L - \delta_{car}^L\right)^2 - \left(\delta_m^S - \delta_{car}^S\right)^2\right]\right] \quad (7)$$

โดยอัตราส่วนฟูกาซิตีของคาร์ดานอล ในวัฏภาคของเหลวต่อของแข็งในเทอมด้านซ้ายมือของสมการที่ (6) หาได้จากความสัมพันธ์ของสมบัติเชิงความร้อนของคาร์ดานอล เช่น เอนทาลปีและอุณหภูมิการหลอมเหลว และค่าความจุความร้อน เป็นต้น และสำหรับอัตราส่วนของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของคาร์ดานอล ในวัฏภาคของเหลวต่อของแข็งในเทอมด้านซ้ายมือของสมการที่ (7) ซึ่งใช้แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงสมบัติของคาร์ดานอลในลักษณะของสารละลายนั้น สามารถแสดงในเทอมของพารามิเตอร์การละลายของคาร์ดานอลในสารละลาย ที่เปลี่ยนแปลงในส่วนวัฏภาคของเหลวและของแข็ง ตามลำดับ โดย δ_{car} คือพารามิเตอร์การละลายของคาร์ดานอล และเมื่อแทนค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีและอัตราส่วนฟูกาซิตี จากสมการที่ (6) และ (7) ลงในสมการที่ (5) สามารถจัดรูปสมการใหม่ได้ดังสมการที่ (8)

$$K_{car}^{SL} = \exp\left(\frac{\Delta H_{car}^{f}}{RT}\left(1-\frac{T}{T_{car}^{f}}\right) - \frac{1}{RT}\int_{T}^{T_i^f}\left(C_P^L - C_P^S\right)dT + \frac{1}{R}\int_{T}^{T_i^f}\frac{C_P^L - C_P^S}{T}dT + \frac{v_{car}}{RT}\left[\left(\delta_m^L - \delta_{car}^L\right)^2 - \left(\delta_m^S - \delta_{car}^S\right)^2\right]\right) \quad (8)$$

ในเทอมของความแตกต่างของความจุความร้อนเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคจากของเหลวเป็นของแข็งของคาร์ดานอล[3] สามารถประมาณได้ดังสมการที่ (9)

$$\Delta C_{Pcar} = C_{Pcar}^{L} - C_{Pcar}^{S} = aMW_{car} + bT_{car} \quad (9)$$

เมื่อ a = 0.3033 แคลลอรี/(กรัม•เคลวิน)

b = - 4.635 x 10^{-4} แคลลอรี/ (กรัม•เคลวิน^2)

เมื่อทำการแทนที่เทอมของผลต่างของค่าความจุความร้อนในสมการที่ (8) ด้วยสมการที่ (9) แล้วทำการอินเกรตและจัดรูปสมการใหม่ได้ดังสมการที่ (10)

$$K_{car}^{SL} = \exp\left(\frac{\Delta H_{car}^{f}}{RT}\left(1-\frac{T}{T_{car}^{f}}\right) - \frac{bMW_{car}}{RT}\left(\frac{(T_{car}^{f})^2}{T} + T - 2T_{car}^{f}\right) + \frac{v_{car}}{RT}\left[\left(\delta_m^L - \delta_{car}^L\right)^2 - \left(\delta_m^S - \delta_{car}^S\right)^2\right]\right) \quad (10)$$

จากสมการที่(10) พบว่าสามารถประมาณค่าคงที่ของสมดุลของแข็ง-ของเหลวของคาร์ดานอล ที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิในการตกผลึกร่วมระหว่างแว็กซ์กับคาร์ดานอลได้ ซึ่งจากสมการจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่าคงที่ของสมดุลมีความสัมพันธ์แบบแปรผกผันกับอุณหภูมิการตกผลึกร่วม โดยที่พารามิเตอร์อื่นที่ปรากฏอยู่ในสมการ สามารถหาได้จากการวัดด้วยเครื่องมือวัดสมบัติของวัสดุเชิงความร้อน เช่น ค่า ΔH_{car}^{f} และ T_{car}^{f} คือค่าเอนทาลปีของการหลอมเหลว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และอุณหภูมิการหลอมเหลวของคาร์ดานอลสามารถวัดค่าได้ด้วยเทคนิค DSC และสำหรับค่าพารามิเตอร์การละลายในสมการที่ (10) ขององค์ประกอบที่เป็นแว็กซ์และสารประกอบอนุพันธ์ของฟีนอล สามารถประมาณได้จากการศึกษาของ P. Leelavanichkul และคณะ[3]

$$\delta_{wax}^{L} = 8.6 - \exp(2.219195 - 0.54907 MW_{wax}^{0.3}) \quad (11)$$

$$\delta_{car}^{L} = 8.8 - \exp(2.219195 - 0.54907 MW_{car}^{0.3}) \quad (12)$$

และพารามิเตอร์การละลายในวัฏภาคของของแข็งและของผสมของแต่ละองค์ประกอบประมาณได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\delta_i^S = \left[\frac{\Delta H_i^f}{V_i} + \delta_i^{L^2} \right]^{0.5} \quad (13)$$

$$\delta_m^L = \sum \phi_i^L \delta_i^L \text{ และ } \delta_m^S = \sum \phi_i^S \delta_i^S \quad (14)$$

$$\phi_i^L = x_i^L V_i^L (\sum x_i^L V_i^L)^{-1} \quad (15)$$

$$\phi_i^S = x_i^S V_i^S (\sum x_i^S V_i^S)^{-1} \quad (16)$$

F, S, L = จำนวนโมลของของผสม ของแข็งและของเหลว ตามลำดับ

MW = น้ำหนักโมเลกุล

R = ค่าคงที่ของก๊าซ

T_C = อุณหภูมิการตกผลึก

T_i^f = อุณหภูมิการหลอมเหลวขององค์ประกอบ i

V_i^L, V_i^S = ปริมาตรเชิงโมลขององค์ประกอบ i ในวัฏภาคของเหลวและของแข็ง

z_i, x_i^L, x_i^S = สัดส่วนโมลขององค์ประกอบ i ในของผสม วัฏภาคของเหลวและของแข็ง ตามลำดับ

δ_i^L, δ_i^S = พารามิเตอร์การละลายขององค์ประกอบ i ในวัฏภาคของเหลวและของแข็ง

δ_m^L, δ_m^S = พารามิเตอร์การละลายของของผสม ในวัฏภาคของเหลวและของแข็ง

ΔH_i^f = เอนทาลปีของการหลอมเหลว

3. การทดลอง

นำน้ำมัน CNSL มาปรับสภาพเบื้องต้นด้วยปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 160 ^{O}ซ เป็นเวลา 30 และ 60 นาที แล้ววิเคราะห์หาปริมาณของคาร์ดานอลในน้ำมัน CNSL ด้วยเครื่อง GC-MS ก่อนทำการทดลองศึกษาการตกผลึกร่วมน้ำมัน CNSL ปรับสภาพในหลอดทดลอง (Test tube) โดยการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของแว็กซ์ (พาราฟินแว็กซ์กับไมโครคริสตัสไลน์แว็กซ์ 60:40 โดยน้ำหนัก) และอุณหภูมิการตกผลึก โดยทำการผสมแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 90 ^{O}ซ ควบคุมอุณหภูมิในอ่างควบคุมอุณหภูมิ จากผลการทดลองทำให้ได้ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของแว็กซ์กับอุณหภูมิตกผลึก วิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเครื่อง DSC วิเคราะห์ปริมาณคาร์ดานอลในสารประกอบของแข็งด้วยเทคนิค GC-FID และศึกษาค่า K_{car}^{SL} ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิโดยใช้แบบจำลองอุณหพลศาสตร์ของสมดุลของแข็ง-ของเหลว

Gas Chromatograph Mass Spectrometer (GC-MS) และ Flame Ionization Detector (GC-FID)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณคาร์ดานอลในน้ำมัน CNSL ปรับสภาพและปริมาณคาร์ดานอลในสารประกอบของแข็ง โดยส่วนประกอบเครื่องประกอบด้วยก๊าซโครมาโทกราฟี (GC) ของบริษัท Perichrom France รุ่น PR2100GC และชุดเครื่องมือตรวจวัด (MS และ FID) โดย MS จากบริษัท Agilent Technologies USA รุ่น 5973 Inert Mass Selective Detector และ Column จากบริษัท Phenomenex USA รุ่น Zebron ZB-5 HT INFERNO 30 ม. x 0.25 มม. ID 0.25 ไมโครเมตร โดยอุณหภูมิของ Oven เริ่มที่ 200 ^{O}ซ (3 นาที) เพิ่มเป็น 300 ^{O}ซ ด้วยอัตรา 50 ^{O}ซ /นาที (10 นาที) และ Injection Temperature เท่ากับ 250 ^{O}ซ ใช้ He เป็น Carrier Gas ด้วยอัตราการไหลเชิงปริมาตรเท่ากับ 0.4 มล./นาที และฉีดตัวอย่างด้วยปริมาตร 1 ไมโครลิตร โดยใช้ Hexane (HPLC grade) เป็นตัวทำละลายและใช้ 3- Pentadecylphenol ของบริษัท Sigma-Aldrich USA เป็นสารมาตราฐานสอบเทียบปริมาณของคาร์ดานอล

Differential Scanning Calorimeter (DSC)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของสารประกอบของแข็งที่อัตราส่วนต่างๆ ของแว็กซ์ โดยใช้เครื่อง DSC รุ่น Mettler Toledo DSC822^{e} USA สแกนด้วยอัตราเร็ว 2 ^{O}ซ /นาที ในช่วงอุณหภูมิ 10-90 ^{O}ซ

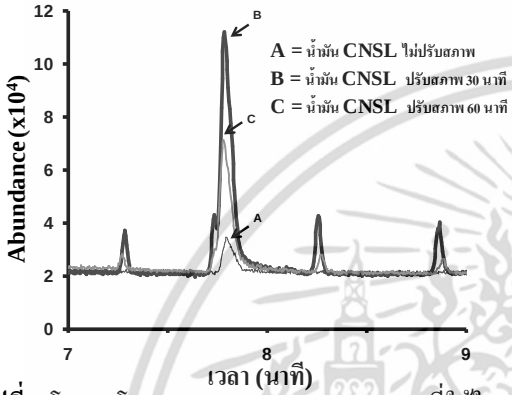
4. ผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์ดานอลในน้ำมัน CNSL

จากการวิเคราะห์ปริมาณคาร์ดานอลในน้ำมัน CNSL ปรับสภาพ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิ 160 ^{O}ซ เป็นเวลา 30 และ 60 นาที ด้วยเทคนิค GC-MS พบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของคาร์ดานอลในน้ำมัน CNSL ไม่ปรับสภาพได้เท่ากับร้อยละ 11 และน้ำมัน CNSL ปรับสภาพ 30 และ 60 นาที เท่ากับร้อยละ 82 และ 52 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ผลการทดสอบ GC-MS แสดงได้ดังรูปที่ 2 พบว่าการทำปฏิกิริยามากกว่า 60 นาที ทำให้ปริมาณของคาร์ดานอลลดลง อาจเกิดเนื่องจากคาร์ดานอลเกิดการเสื่อมสภาพเป็นผลิตภัณฑ์อื่นได้อีก



รูปที่ 2 โครมาโทแกรมแสดงผลของระยะเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพน้ำมัน CNSL ต่อปริมาณคาร์ดานอล

4.2 ผลการศึกษาการตกผลึกร่วมของแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL ปรับสภาพ 30 นาที

จากการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของแว็กซ์สำหรับการตกผลึกร่วมน้ำมัน CNSL ปรับสภาพ ที่อุณหภูมิการตกผลึกต่างๆ โดยทำการปรับเพิ่มปริมาณของน้ำมัน CNSL ปรับสภาพ ลักษณะทางกายภาพของของผสมแสดงได้ดังตารางที่ 1

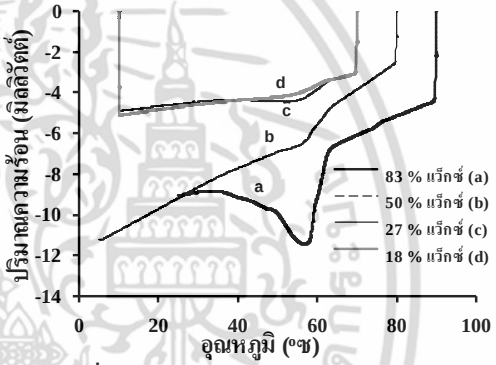
ตารางที่ 1 ลักษณะของผสมที่อุณหภูมิต่างๆ

ร้อยละโดยน้ำหนักของแว็กซ์	อุณหภูมิตกผลึก (^{o}ซ)			
	20	30	40	50
83	ของแข็ง	ของแข็ง	ของแข็ง	ของแข็ง
67	ของแข็ง	ของแข็ง	ของแข็ง	เจล
33	ของแข็ง	ของแข็ง	ของแข็ง	เจล
27	ของแข็ง	ของแข็ง	เจล	เจล
18	ของแข็ง	เจล	เจล	เจล

จากการตกผลึกร่วมแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL ปรับสภาพ โดยการเพิ่มปริมาณของน้ำมัน CNSL ปรับสภาพพบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 30 ^{O}ซ ด้วยอัตราส่วนของแว็กซ์มากกว่าร้อยละ 27 โดยน้ำหนัก แว็กซ์มีความสามารถในการตกผลึกน้ำมัน CNSL ปรับสภาพให้ตกผลึกร่วมกันได้ โดยได้เป็นสารประกอบของแข็งสีน้ำตาลเข้ม

4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติของสารประกอบของแข็ง

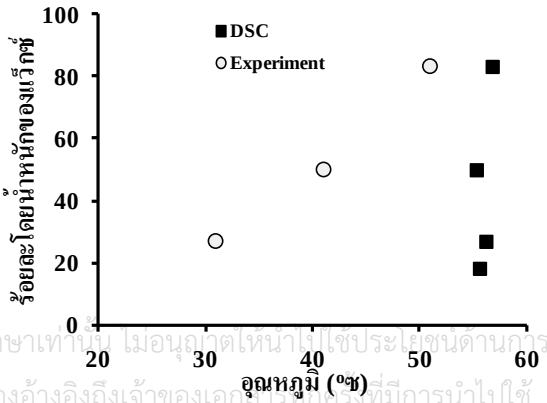
จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของสารประกอบของแข็งที่ได้จากการตกผลึกร่วมที่อัตราส่วนต่างๆ ของแว็กซ์ด้วยเทคนิค DSC แสดงได้ดังรูปที่ 3 พบว่าพื้นที่ใต้กราฟของเทอร์โมแกรมแสดงถึงค่าเอนทาลปี โดยพื้นที่ใต้กราฟของเทอร์โมแกรมลดลงเมื่อปริมาณของแว็กซ์ผสมลดลง ซึ่งแสดงถึงปริมาณของผลึกและความร้อนที่คายออกสำหรับการตกผลึกของของแข็งแว็กซ์/น้ำมัน CNSL ปรับสภาพ มีปริมาณลดลงเมื่ออัตราส่วนของแว็กซ์ลดลงจากร้อยละ 83 ถึง 18



รูปที่ 3 เทอร์โมแกรมการตกผลึกของแข็ง

4.4 ผลการศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกร่วมของแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL ปรับสภาพที่อุณหภูมิต่างๆ

จากการสังเกตการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของของผสมแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL ปรับสภาพ ตามผลการทดลองในตารางที่ 1 มาเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์อุณหภูมิตกผลึกของแข็งที่อัตราส่วนต่างๆ ด้วยเทคนิค DSC ทำให้ได้ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของแว็กซ์กับอุณหภูมิตกผลึกแสดงได้ดังรูปที่ 4



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4 อุณหภูมิตกผลึกของแว็กซ์ผสม

เมื่อพิจารณาจากผลการวิเคราะห์ด้วย DSC พบว่าอุณหภูมิในการตกผลึกมีค่าในช่วง 55.3 – 56.7 ^{O}ซ ซึ่งพบว่า DSC อาจจะไม่เหมาะสมในการวัดอุณหภูมิตกผลึกร่วมของของผสม เนื่องจากอุณหภูมิการตกผลึกที่วัดได้จาก DSC เป็นอุณหภูมิตกผลึกสูงสุดในเฉพาะส่วนขององค์ประกอบแว็กซ์เท่านั้น ทำให้ไม่สามารถนำมาอธิบายอุณหภูมิการตกผลึกร่วมที่ได้จากการทดลองได้

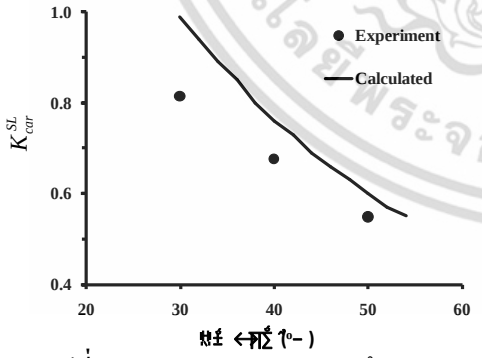
4.5 ผลการศึกษาค่าคงที่สมดุลของแข็ง-ของหลวของคาร์ดานอลในแว็กซ์ผสมน้ำมัน CNSL ปรับสภาพ

ค่า K_{car}^{SL} จากผลการทดลองคำนวณได้ดังแสดงในสมการที่ (1) โดยสัดส่วนโมลของคาร์ดานอลสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GC-FID แสดงได้ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ผลการคำนวณค่า K_{car}^{SL}

อุณหภูมิ (^{o}ซ)	สัดส่วนโมลในของแข็ง	สัดส่วนโมลในของเหลว	K_{car}^{SL}
30	0.607	0.745	0.814
40	0.618	0.915	0.675
50	0.566	1.000	0.566

และเมื่อเปรียบเทียบค่า K_{car}^{SL} ที่ได้การทดลองกับค่า K_{car}^{SL} จากแบบจำลองอุณหพลศาสตร์ดังสมการที่ (10) แสดงได้ดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 ผลของอุณหภูมิการตกผลึกต่อค่า K_{car}^{SL}

ซึ่งจากการศึกษาค่า K_{car}^{SL} ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าการตกผลึกร่วมที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง (30 ^{O}ซ) ทำให้ค่า K_{car}^{SL} มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงถึงปริมาณของคาร์ดานอลที่ถูกทำให้ตกผลึกร่วมในแว็กซ์มีมากขึ้น และจากการเปรียบเทียบค่า K_{car}^{SL} ที่ได้จากการทดลองและผลการทำนายด้วยแบบจำลองอุณหพลศาสตร์ พบว่าค่าที่ได้มีแนวโน้มใกล้เคียงกันและความผิดพลาดของแบบจำลองอาจเป็นผลมาจากความสัมพันธ์ที่ซับซ้อนของความสามารถในการละลายระหว่างแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL และการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบระหว่างการตกผลึกร่วมของแว็กซ์กับคาร์ดานอล ซึ่งจากแบบจำลองพบว่าค่า K_{car}^{SL} ที่ช่วงอุณหภูมิ 30-50 ^{O}ซ มีค่าอยู่ในช่วง 0.55 – 0.81

5. สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกร่วมของแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL ปรับสภาพในหลอดทดลอง พบว่าเมื่อตกผลึกด้วยแว็กซ์ร้อยละ 27 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 30 ^{O}ซ แว็กซ์มีความสามารถในการตกผลึกน้ำมัน CNSL ปรับสภาพได้เป็นอย่างดี โดยได้เป็นสารประกอบของแข็งที่มีสีน้ำตาล และจากการศึกษาค่า K_{car}^{SL} ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าค่าที่ได้จากการทดลองและการคำนวณมีแนวโน้มใกล้เคียงกัน แสดงว่าแบบจำลองอุณหพลศาสตร์สามารถนำมาประยุกต์ใช้สำหรับอธิบายการตกผลึกร่วมของแว็กซ์กับน้ำมัน CNSL ปรับสภาพที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิได้ โดยมีค่า K_{car}^{SL} มีค่าอยู่ในช่วง 0.55 – 0.81

6. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ฝ่ายอุตสาหกรรม โครงการวิจัยแห่งชาติ : ยางพารา ทุนวิจัย Medium Projects on Rubber (MPR) ปี 2550 ที่สนับสนุนทุนวิจัย สัญญาโครงงาน เลขที่ RDG 5050100

7. เอกสารอ้างอิง

[1] P. P. Kumar, R. Paramashivappa, P.J.Vithayathil, P.V. S. Rao, and A. S. Rao, "Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew (Anacardium occidentale L.) Nut Shell Liquid", J. Agric. Food Chem. Vol. 50, 2002, pp. 4705-4708.

[2] F. H. A. Rodrigues, J. P. A. Feitosa, Nágila M. P. S. Ricardo, Francisco Célio F. de Franca and José Oswaldo B. Carioca , "Antioxidation Activity of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) Derivatives on the Thermal Oxidation of Synthetic cis-1,4-Polyisoprene", J. Braz.Chem.Soc.,Vol.17, 2006, pp. 265-271.

[3] P. Leelavanichkul, M. D. Deo, and F. V. Hanson, "Crude Oil Characterization and Regular Solution

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Approach to Thermodynamic Modeling of Solid Precipitation at Low Pressure", Petroleum Science and Technology, Vol. 22, 2004, pp. 973–990.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้