

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุสารเคมีและเครื่องมือที่ใช้

3.1.1 วัสดุสารเคมี

1. 1,4-Butane sultone ($C_4H_8O_3S$) ของบริษัท Merck
2. Deuteriochloroform ($CDCl_3$) ของบริษัท Merck
3. *N,N*-Dimethylformamide ของบริษัท Merck
4. Dichloromethane (CH_2Cl_2) (commercial grade)
5. Merrifield's resin (Cl 3 mmol/g และ Cl 1 mmol/g)
6. Methanesulfonyl chloride (CH_3SO_2Cl) ของบริษัท Kanto Chemical
7. Methanol (CH_3OH) (analytical grade) ของบริษัท Merck
8. 1-2-Methylamino-ethanol ของบริษัท Aldrich
9. Methylimidazole ($C_4H_6N_2$) ของบริษัท Merck
10. Palm oil ยี่ห้ออมรภต
11. Sodium hydride (NaH) 60% ของบริษัท Aldrich
12. Sulfuric acid (H_2SO_4) ของบริษัท J.T. Baker
13. Toluene (C_7H_8) (commercial grade)
14. *p*-Toluenesulfonic acid ($C_7H_8O_3S$) ของบริษัท Fluka
15. Triethylamine (C_2H_5)₃N ของบริษัท Ajax Finechem

3.1.2 เครื่องมือ

1. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบให้ความร้อน (Hotplate magnetic stirrer)
2. เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporator) ของบริษัท Büchi
3. เครื่อง NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) ของบริษัท Bruker รุ่น AVANCE 400
4. เครื่องชั่ง Mettler Toledo รุ่น A204
5. เครื่องทำสุญญากาศ (Vacuum pump)
6. เครื่องแก้วพื้นฐาน

3.2 การออกแบบเรซิน

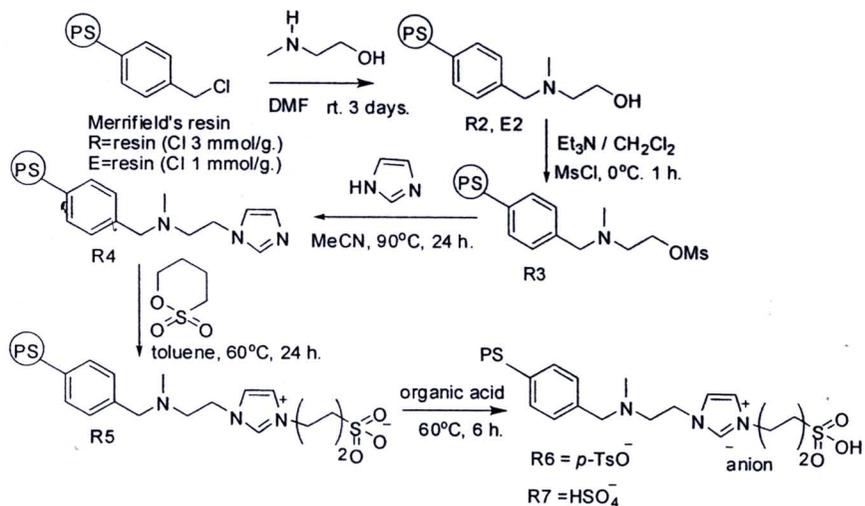
ออกแบบเรซินจาก Merrifield resin กับ ionic liquid จำนวน 13 โครงสร้างดังต่อไปนี้

รหัสเรซิน	จาก Merrifield resin ชนิด (mmol/g Cl ⁻)	โครงสร้างส่วนปลาย
R6	3	
R7	3	
R8	3	
E8	1	
R9	3	
R10	3	
R11	3	
R12	3	
R15	3	
E16	1	
R21	3	
E21	1	

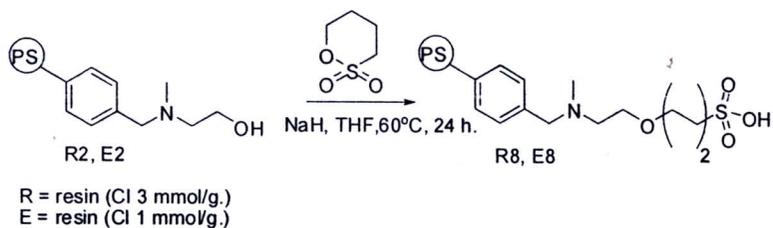
3.3 การสังเคราะห์เรซิน

3.3.1 แผนภาพการสังเคราะห์เรซิน

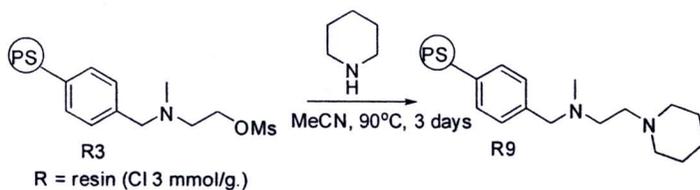
ทำการสังเคราะห์เรซินตามทีออกแบบไว้แสดงเป็นแผนภาพปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้



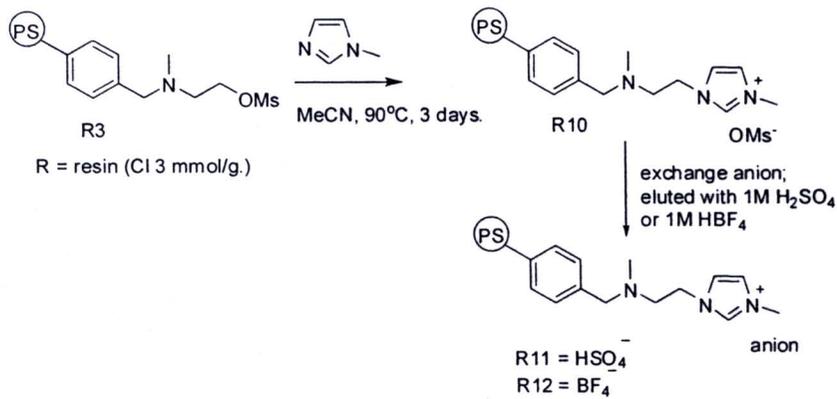
แผนภาพที่ 3.1 แสดงการสังเคราะห์เรซิน R6 และ R7



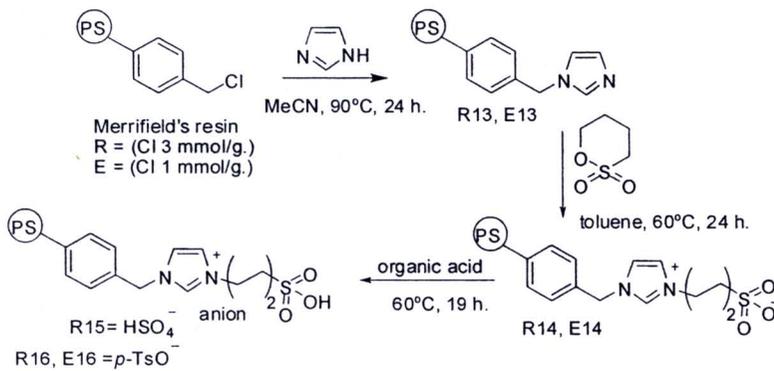
แผนภาพที่ 3.2 แสดงการสังเคราะห์เรซิน R8 และ E8



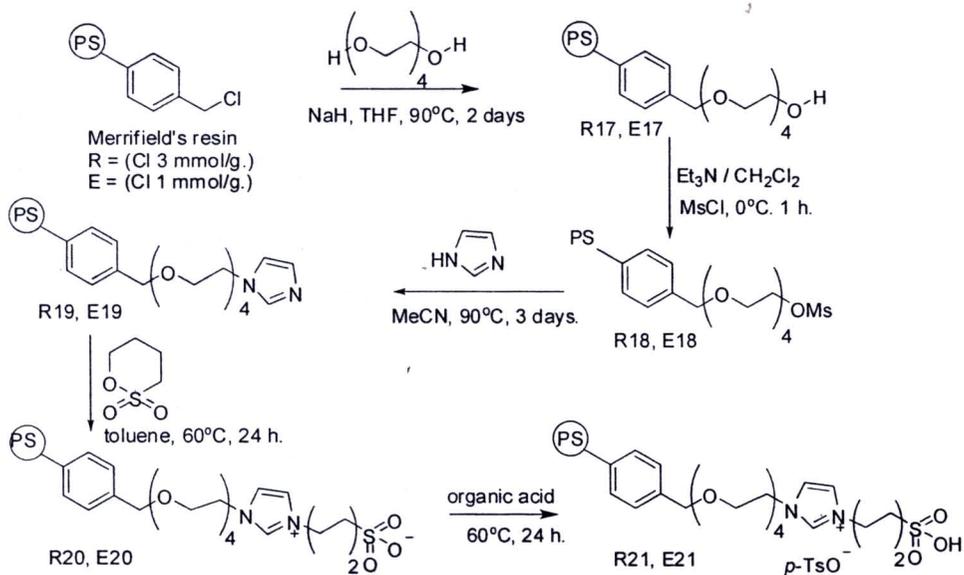
แผนภาพที่ 3.3 แสดงการสังเคราะห์เรซิน R9



แผนภาพที่ 3.4 แสดงการสังเคราะห์เรซิน R10, R11 และ R12



แผนภาพที่ 3.5 การสังเคราะห์เรซิน R15, R16 และ E16



แผนภาพที่ 3.6 การสังเคราะห์เรซิน R21 และ E21

3.3.2 วิธีการสังเคราะห์เรซิน

เรซิน R2 (แผนภาพที่ 3.1)

Merrifield's resin (Cl 3 mmol/g) 1.0052 g และ *N,N*-dimethylformamide 9 mL ใส่หลอดทดลองขนาด 20 mL หยด 2-methylamino-ethanol 1.1351 g เขย่าที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน เติมน้ำ 10 mL จากนั้นกรองเรซินที่ได้ แล้วล้างด้วยน้ำ 20 mL และ acetone 10 mL ทำให้แห้งด้วย vacuum pump ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน E2 (แผนภาพที่ 3.1)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์ A1.1 catalyst โดยใช้ Merrifield's resin (Cl 1 mmol/g) 2.0239 g, *N,N*-dimethylformamide 9 mL และ 2-methylamino-ethanol 0.75 g ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 วัน ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน R3 (แผนภาพที่ 3.1)

เรซิน R2 0.5435 g และ CH_2Cl_2 5 mL ใส่หลอดทดลองขนาด 20 mL stir ที่ 0°C ค่อยๆเติม Et_3N 0.42 mL หลังจากนั้น 10 นาที ค่อยๆหยด MsCl 0.23 mL stir ที่ 0°C เป็นเวลา 1 ชม. จากนั้นกรองเรซินที่ได้ แล้วล้างด้วย CH_2Cl_2 20 mL, น้ำ 20 mL และ acetone 10 mL ทำให้แห้งด้วย vacuum pump ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง

เรซิน R4 (แผนภาพที่ 3.1)

เรซิน R3 3.9583 g และ imidazole 0.79 g ใส่ seal tube ขนาด 30 mL เติมน้ำ 10 mL ให้อุณหภูมิที่ 90°C เป็นเวลา 24 ชม. จากนั้นกรองเรซินที่ได้ แล้วล้างด้วย MeCN 40 mL น้ำ 20 mL และ acetone 10 mL ทำให้แห้งด้วย vacuum pump ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน

เรซิน R5 (แผนภาพที่ 3.1)

เรซิน R4 2.8161 g และ toluene 10 mL ใส่ seal tube ขนาด 30 mL หยด 1,4-butansultone 0.82 mL stir เบาลูที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชม. จากนั้นกรองเรซินที่ได้ แล้วล้างด้วย toluene 40 mL, CH_2Cl_2 20 mL และ acetone 10 mL ทำให้แห้งด้วย vacuum pump ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน

เรซิน R6 (แผนภาพที่ 3.1)

เรซิน R5 1.2889 g และ *p*-TsOH.H₂O 2.4729 g ใส่ seal tube ขนาด 30 mL เติม MeOH 3 mL stir ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 19 ชม. จากนั้นกรองเรซินที่ได้ แล้วล้างด้วย MeOH 50 mL, น้ำ 50 mL และ acetone 10 mL ทำให้แห้งด้วย vacuum pump ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน

เรซิน R7 (แผนภาพที่ 3.1)

เรซิน R5 1.6420 g และ น้ำ 2 mL ใส่ seal tube ขนาด 30 mL ค่อยๆหยด conc.H₂SO₄ 5 mL stir ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 19 ชม. จากนั้นเติมน้ำ 20 mL กรองเรซินที่ได้ แล้วล้างด้วย น้ำ 80 mL และ acetone 10 mL ทำให้แห้งด้วย vacuum pump ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลอ่อน

เรซิน R8 (แผนภาพที่ 3.2)

เรซิน R2 1.0520 g และ THF 4 mL ใส่ใน seal tube ขนาด 30 mL เติม NaH (60%) 0.3-g flow N₂ gas และ stir ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชม. จากนั้นใส่ 1,4-butanediol 0.86 mL stir ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 24 ชม. รอให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเติมน้ำ 20 mL กรองเรซินที่ได้ แล้วล้างด้วยน้ำ 50 mL และ acetone 10 mL ทำให้แห้งด้วย vacuum pump ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน E8 (แผนภาพที่ 3.2)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R8 โดยใช้เรซิน E2 2.0938 g, THF 10 mL, NaH (60%) 0.1748 g และ 1,4-butanediol 0.62 mL ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชม. ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน R13 (แผนภาพที่ 3.5)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R4 โดยใช้ Merrifield's resin (Cl 3 mmol/g) 2.0157 g, imidazole 8.740 g และ MeCN 10 mL ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชม. ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน E13 (แผนภาพที่ 3.5)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R4 โดยใช้ Merrifield's resin (Cl 1 mmol/g) 1.9968 g, imidazole 0.5442 g และ MeCN 10 mL ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชม. ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน R14 (แผนภาพที่ 3.5)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R5 โดยใช้เรซิน R13 2.8161 g, toluene 10 mL และ 1,4-butanediol 0.82 mL ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชม. ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน



เรซิน E14 (แผนภาพที่ 3.5)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R5 โดยใช้ E1.2 catalyst 1.6587 g, toluene 11 mL และ 1,4-butansultone 0.62 mL ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชม. ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน

เรซิน R15 (แผนภาพที่ 3.5)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R7 โดยใช้เรซิน R14 1.2965 g, น้ำ 10 mL และ conc.H₂SO₄ 5 mL ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 19 ชม. ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาล

เรซิน R16 (แผนภาพที่ 3.5)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R6 โดยใช้เรซิน R14 2.1823 g, *p*-TsOH.H₂O 4.5504 g และ MeOH 2 mL ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 19 ชม. ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน

เรซิน E16 (แผนภาพที่ 3.5)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R6 โดยใช้เรซิน E14 1.6107 g, *p*-TsOH.H₂O 1.1631 g และ MeOH 3 mL ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 19 ชม. ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน

เรซิน R17 (แผนภาพที่ 3.6)

NaH (60%) 0.54 g, THF 4 mL และ TEG 1.6 mL ใส่ใน seal tube ขนาด 30 mL flow N₂ gas แล้ว stir เบาๆ ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชม. ใส่ Merrifield's resin (Cl 3 mmol/g) 1.0468 g stir เบาๆ ที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 2 วัน จากนั้นรอให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วเติมน้ำ 20 mL กรองเรซินที่ได้ แล้วล้างด้วย น้ำ 20 mL, MeOH 50 mL และ acetone 10 mL ทำให้แห้งด้วย vacuum pump ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน E17 (แผนภาพที่ 3.6)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R17 โดยใช้ NaH (60%) 0.1891 g, THF 2 mL, TEG 0.65 mL และ Merrifield's resin (Cl 1 mmol/g) 1.0637 g ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชม. ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน R18 (แผนภาพที่ 3.6)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R3 โดยใช้เรซิน R17 1.0820 g, CH₂Cl₂ 15 mL, Et₃N 0.6 mL และ MsCl 0.4 mL ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชม. ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน E18 (แผนภาพที่ 3.6)



สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R3 โดยใช้เรซิน E17 1.0972 g, CH₂Cl₂ 15 mL, Et₃N 0.2 mL และ MsCl 0.2 mL ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชม. ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน R19 (แผนภาพที่ 3.6)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R4 โดยใช้เรซิน R18 0.9647 g, imidazole 1.1799 g และ MeCN 10 mL ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 วัน ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน E19 (แผนภาพที่ 3.6)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R4 โดยใช้เรซิน E18 0.9444 g, imidazole 0.4428 g และ MeCN 4 mL ปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 วัน ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน R20 (แผนภาพที่ 3.6)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R5 โดยใช้เรซิน R19 0.8465 g toluene 7 mL และ 1,4-butansultone 0.8 mL ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน E20 (แผนภาพที่ 3.6)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R5 โดยใช้เรซิน E19 0.9266 g, toluene 7 mL และ 1,4-butansultone 0.31 mL ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

เรซิน R21 (แผนภาพที่ 3.6)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R6 โดยใช้เรซิน R20 0.7637 g, *p*-TsOH.H₂O 1.1873 g และ MeOH 3 mL เป็นเวลา 19 ชม. ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

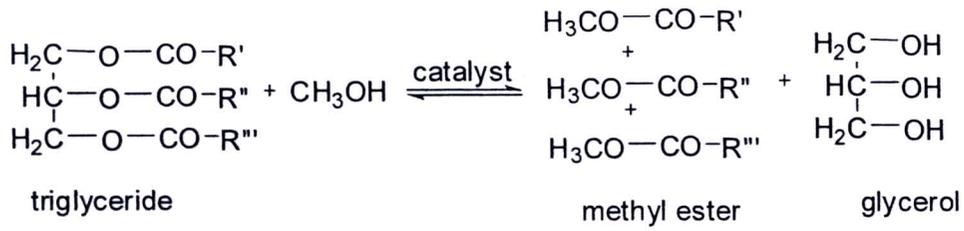
เรซิน E21 (แผนภาพที่ 3.6)

สังเคราะห์วิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์เรซิน R6 โดยใช้เรซิน E20 0.8995 g, *p*-TsOH.H₂O 0.6683 g และ MeOH 3 mL เป็นเวลา 19 ชม. ได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

3.4 การสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ซึ่งเรซินที่เตรียมได้ 0.5 g ใส่ขวดก้นกลมขนาด 25 mL ที่ต่อเข้ากับ reflux condenser ที่หล่อด้วยระบบน้ำเย็น เติมน้ำมันอลลงไป (อัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 12/1) จากนั้นหยดน้ำมันปาล์ม 0.5 g ลงไปในของผสม คนปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 75°C เป็นเวลา 24 ชม. ได้ของผสมที่แบ่งออกเป็น 2 ส่วนที่เป็นของเหลว คือ สารละลายของเมทานอล ไบโอดีเซลและน้ำมันปาล์มที่เหลือ ส่วนที่เป็นของแข็ง คือ

เรซิน นำของผสมมากรองผ่านสำลีหลังจากทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ล้างเรซินด้วยเฮกเซนและเมทานอล รวมชั้นของเหลวที่ได้แล้วนำไประเหยตัวทำละลายออก ทำให้แห้งด้วย vacuum pump จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR spectroscopy เพื่อคำนวณหาร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ (Gelbard, 1995)



รูปที่ 4 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เรซินชนิดต่างๆเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5 การวิเคราะห์เรซินที่ได้

นำ เรซิน ที่ใช้เร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้ดี ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy และ Energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy