



การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ

โดย

นางสาวรัชันท์ สิทธิกัน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ

โดย

นางสาวรัชนันท์ สิริกัน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

**BIODIESEL PRODUCTION USING POLYMER - SUPPORTED PHASE TRANSFER
CATALYSTS**

**By
Ratchanan Sittikan**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree
MASTER OF ENGINEERING
Department of Materials Science and Engineering
Graduate School
SILPAKORN UNIVERSITY
2011**

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง “ การผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ ” เสนอโดย นางสาวรัชชนันท์ สิทธิกัน เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปณิธิ ธารัตสนวงศ์)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
วันที่.....เดือน..... พ.ศ.....

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

1. อาจารย์ ดร.อำนาจ สิทธิตระกูล
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)
...../...../.....

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ศศิประภา รัตนคิลก ณ ภูเก็ต)
...../...../.....

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.อำนาจ สิทธิตระกูล)
...../...../.....

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส)
...../...../.....

51402231 :สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ ไบโอดีเซล

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ปฏิกิริยาควอเตอร์ไนซ์เซชัน

รศ.นันท สัทธกัน : การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : อ.ดร.อำนาจ สัทธตระกูล และ ผศ.ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส. 113 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลโดยอาศัยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification reaction) ของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้เรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาค โดยมีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ โดยปัจจัยที่จะศึกษา คือ สัดส่วนโดยโมลของมอนอเมอร์ในพอลิเมอร์ตัวรองรับ ชนิดหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบฟอสฟีนในตัวเร่งปฏิกิริยา สัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ และปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด TPP cross-linked CMPS ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างมอนอเมอร์ในตัวรองรับ ST : VBC : DVB เป็น 72 : 24 : 4 ทำการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในสภาวะ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:20, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 2 ชั่วโมง จะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด โดยมีปริมาณร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ (%FAME) 97.1 และร้อยละผลผลิตของปฏิกิริยา (% yield) เป็น 78.0 ซึ่งมีประสิทธิภาพมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า TBMP cross-linked CMPS และ HTBP cross-linked CMPS ในสภาวะเดียวกัน ยิ่งไปกว่านั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะทำให้ปริมาณสบู่ลดลงกว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงอย่างเดียว

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2554

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ 1. 2.

51402231 : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

KEY WORDS : POLYMER SUPPORTED PHASE-TRANSFER CATALYST / BIODIESEL /
ION EXCHANG RESIN / QUATERNIZATION/ SOAP FORMATION

RATCHANAN SITTIKAN: BIODIESEL PRODUCTION USING POLYMER -
SUPPORTED PHASE TRANSFER CATALYST. THESIS ADVISORS :AMNARD SITTATTRAKUL,
Ph.D., ASST.PROF.WANCHAI LERDWIJITJARUD, Ph.D.. 113 pp.

This research investigated the synthesis of biodiesel via transesterification reaction of palm oil and methanol by using anion exchange resin as polymer supported phase-transfer catalyst. Several factors that affected with this research had been studied consist of suitable molar ratio of monomer to synthesis polymer support, types of phosphine functional group in catalyst, molar ratio of palm oil and methanol in transesterification reaction, reaction time and temperature, effect of reused catalyst and soap formation in transesterification reaction. The best molar ratio between ST : VBC : DVB to synthesis polymer supported (cross-linked CMPS) was 72 : 24 : 4. When using this ratio in quaternization reaction with phosphine reagent, TPP was shown better efficiency catalyst than TOP and two commercial grade catalysts; TBMP and HTBP in the suitable condition of transesterification reaction at molar ratio of palm oil : methanol 1 : 20, temperature 60°C, reaction time 2 hours. At this condition, TPP cross-linked CMPS gave %FAME was 97.1% and %yield was 78.0%. Otherwise, TPP could reuse at least three times whereas the catalytic efficiency still constant. Moreover, this catalyst was the less of soap formation in reaction.

Department of Materials Science and Engineering Graduate School, Silpakorn University Academic Year 2011

Student's signature

Thesis Advisors' signature 1. 2.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิทยานิพนธ์เรื่อง การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอน ภูมิภาคที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับสำเร็จลงได้ ทางผู้จัดทำโครงการวิทยานิพนธ์ต้อง ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ เป็นอย่างยิ่ง ที่ให้การสนับสนุนในการศึกษาต่อระดับปริญญาโท ให้ความเข้าใจ คำสอน และกำลังใจที่ดีเสมอมา ขอขอบพระคุณดร.อำนาจ สิทธิตระกูล อาจารย์ผู้ ควบคุมวิทยานิพนธ์และผู้ช่วยศาสตราจารย์ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ท่านได้กรุณาสละเวลาให้ความรู้ และคำแนะนำต่างๆ ตลอดการทำวิทยานิพนธ์นี้ ขอขอบพระคุณ คุณพินิจ เจียรระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ ที่เป็นธุระจัดหา อุปกรณ์เครื่องแก้วและสารเคมีอื่นๆ พร้อมให้คำแนะนำต่างๆ ในการใช้งานด้วยดีเสมอมา และ ขอขอบคุณเพื่อนๆและน้องๆ ปริญญาโท ที่ให้ความเอื้อเฟื้อ ช่วยเหลือ แบ่งปัน ร่วมฝ่าฟันอุปสรรค ด้วยกันและให้กำลังใจกันเสมอ นอกจากนี้ทางผู้ทำวิทยานิพนธ์ยังได้รับการอนุเคราะห์ผลการ วิเคราะห์สารตัวอย่างด้วย Scanning Electron Microscope (SEM) จากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร และเทคนิค Gas chromatograph (GC) จากศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และ เทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (STREC) และที่ขาดไม่ได้ต้องขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการ และวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้ โอกาสทางผู้ทำวิทยานิพนธ์ได้ทำการศึกษาและวิจัยโครงการวิจัยนี้ ได้สำเร็จอย่างที่คาดหวังไว้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ซ

บทที่

1	บทนำ.....	1
	ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
	วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
	แนวคิดงานวิจัย.....	2
	ขอบเขตของงานวิจัย	3
	ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	3
	ผลที่คาดว่าจะได้รับ	4
2	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
	ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับน้ำมันไบโอดีเซล.....	5
	เทคนิคการผลิตไบโอดีเซล.....	6
	ไมโครอิมัลชัน	6
	กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน.....	7
	กระบวนการแตกสลายโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	7
	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	7
	การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	8
	ปัจจัยที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	9
	ปริมาณกรดไขมันอิสระ.....	9
	ปริมาณของความชื้นในน้ำมัน.....	10
	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา.....	10
	อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์.....	11

บทที่	หน้า
เวลาในการทำปฏิกิริยา.....	11
ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานส์เอส- เทอริฟิเคชัน.....	12
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์.....	12
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด.....	12
ตัวเร่งปฏิกิริยาอัลคาไลน์	13
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอนไซม์	14
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์.....	14
กระบวนการของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์.....	15
ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบถ่ายโอนอิเล็กตรอน.....	17
ความแตกต่างเบื้องต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนอิเล็กตรอนประเภทละลาย ได้และไม่ละลาย.....	19
ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มีพอลิเมอร์ เป็นตัวรองรับ.....	19
พอลิเมอร์ที่เป็นตัวรองรับ (polymer support).....	20
โซ่เชื่อมประสาน (spacer chain).....	22
หมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (the active PTC functional group).....	22
ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนอิเล็กตรอน.....	23
อัตราเร็วในการกวน (agitation).....	23
ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst particle size).....	23
ความหนาแน่นของส่วนที่ว่องไวบนเรซิน (active site density in/on the resin).....	24
อิทธิพลของการเชื่อมขวาง (crosslinking effect).....	24
ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ (amount of catalyst used).....	24
การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ ซ้ำ (catalyst degradation and catalyst recycle).....	24

บทที่	หน้า
3	วิธีการดำเนินงานวิจัย 25
	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 25
	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง 26
	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์..... 28
	วิธีการดำเนินงานวิจัย 28
	การเตรียมพอลิเมอร์ตัวรองรับ 28
	การทำอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์..... 28
	การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์เพื่อใช้เป็นตัวรองรับ..... 30
	การหาปริมาณคลอไรด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์โดยวิธีดัดแปลง ของโวลาร์ด..... 31
	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาควอเทอไนเซชัน..... 32
	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา triphenylphosphonium chloride on polymer support ผ่านปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชัน..... 32
	การหาปริมาณคลอไรด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีดัดแปลงของ โวลาร์ด..... 33
	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค FT-IR..... 33
	การทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ตัวรองรับ..... 34
	การสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.. 34
	การวิเคราะห์หาปริมาณ % fatty acid methyl ester ; %FAME..... 42
	การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ..... 43
	การหาปริมาณเบสและสบู่ที่เหลืออยู่ในสารผลิตภัณฑ์ซึ่งได้จากการเร่ง ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน..... 43
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง..... 45
	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 45
	การสังเคราะห์ตัวรองรับผ่านปฏิกิริยาเทอร์พอลิเมอไรเซชัน 45
	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชัน..... 49
	ผลของตัวทำละลายแต่ละชนิดที่มีต่อการทำปฏิกิริยาควอเทอร์- ไนเซชันด้วยไตรฟีนิลฟอสฟิน..... 51

บทที่	หน้า
ผลของสารประกอบฟอสฟีนแต่ละชนิดที่มีต่อการทำปฏิกิริยาควอ- เทอร์ไนเซชันบนตัวรองรับที่สังเคราะห์ได้.....	52
การพิสูจน์เอกลักษณ์และศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53
การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR.....	53
การทดสอบสมบัติทางความร้อนของตัวรองรับและตัวเร่ง ปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TGA.....	56
การศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วย SEM และ BET.....	58
การหาปริมาณคลอไรด์โดยวิธีดัดแปลงของโวลาร์ด.....	59
การสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน	63
การศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบน ซิลคลอไรด์ และไดไวนิลเบนซีนที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	66
การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอส เทอริฟิเคชัน.....	68
การศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่ มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	69
การศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่ง ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	71
การศึกษาอิทธิพลของชนิดของหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบฟอสฟีนที่ มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	72
การศึกษาอิทธิพลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ.....	74
การศึกษาปริมาณเบสและสบู่ที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ซึ่งได้จากการเร่งปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	76
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	77
สรุปผลการทดลอง.....	78
ข้อเสนอแนะ.....	79
บรรณานุกรม.....	80

ภาคผนวก.....	84
ภาคผนวก ก สมบัติของน้ำมันปาล์มโอเลอินที่ใช้ในการทดลอง	85
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสบู่และเบสในสารผลิตภัณฑ์	87
ภาคผนวก ค ภาพ SEM	94
ภาคผนวก ง ตัวอย่างการคำนวณ %FAME จากเทคนิค GC	110
ประวัติผู้วิจัย.....	113

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	อัตราส่วนโดยโมลของมอนอเมอร์ทั้งสามชนิดในโคพอลิเมอร์.....	30
2	การทำปฏิกิริยาควอเทอร์โมเซชันในตัวทำละลายต่างๆ.....	32
3	สถานะที่ใช้ในการทดลองทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพื่อศึกษา อิทธิพลของปัจจัยต่างๆ.....	36
4	สถานะที่ใช้ในการทดสอบ GC.....	42
5	ร้อยละผลผลิตของตัวรองรับ cross-linked CMPS ที่สังเคราะห์ได้.....	47
6	ค่าสัดส่วนความว่องไวในการทำปฏิกิริยาระหว่างสไตรีนมอนอเมอร์กับไวนิล เบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์.....	48
7	ร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาควอเทอร์โมเซชันและระดับของการทำปฏิกิริยา ควอเทอร์โมเซชันที่สังเคราะห์ได้.....	50
8	ปริมาณคลอไรด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำควอเทอร์โมเซชันด้วย ไตรฟอสฟีนในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน.....	51
9	ปริมาณคลอไรด์ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด.....	52
10	ปริมาณคลอไรด์ที่อยู่ในตัวรองรับพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ ของ มอนอเมอร์.....	61
11	ปริมาณคลอไรด์ไอออนที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด TPP cross-linked CMPS..	62
12	การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส, โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS 3 wt% ของน้ำมัน เทียบกับการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เพียง อย่างเดียว.....	66

ตารางที่		หน้า
13	อิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ และ ไดไวนิลเบนซีนที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์ เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส, เวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS.....	67
14	ปริมาณคลอไรด์ที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ	74
15	ผลการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำโดยผ่านการฟื้นฟูสภาพและไม่ทำการฟื้นฟูสภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:20, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 2 ชั่วโมง.....	75
16	ผลการไทเทรตหาปริมาณเบสและสบู่ที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ ซึ่งได้จากการเร่งปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในสภาวะที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอล เป็น 1:10, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 15 นาที.....	77
ก.1	สมบัติของน้ำมันปาล์มโอเลอินที่ใช้ในการทดลอง.....	86

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	8
2	ปฏิกิริยาย่อยของการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันหรือไขมันกับแอลกอฮอล์.....	9
3	ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ระหว่างการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	9
4	ผลของปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีต่อผลผลิตของไบโอดีเซลโดยใช้เบสเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
5	กลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดของกรดไขมัน.....	12
6	อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน.....	16
7	ขั้นตอนในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์.....	17
8	การเร่งปฏิกิริยาของ 1-โบรโมออกเทน กับโซเดียมไซยาไนด์ในวัฏภาคของน้ำ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาค.....	18
9	กลไกการแพร่ของสารในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 1-โบรโมออกเทน กับ โซเดียมไซยาไนด์ในวัฏภาคของน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท ถ่ายโอนวัฏภาค.....	19
10	ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนวัฏภาค.....	20
11	ปฏิกิริยาคลอโรเมทิลเลชันของสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์.....	20
12	ปฏิกิริยาคลอรีเนชันของไวนิลโทลูอีน-ไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์.....	21
13	ปฏิกิริยาเทอร์พอลิเมอไรเซชัน p -คลอโรเมทิลสไตรีน-สไตรีน-ไดไวนิลเบนซีน	21
14	ปฏิกิริยาการสกัดตัวยับยั้งออกจากมอนอเมอร์.....	29
15	การสกัดตัวยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกจากมอนอเมอร์.....	29
16	โครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์สไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ และไดไวนิล	29
17	ปฏิกิริยาเทอร์พอลิเมอไรเซชันระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ และ ไดไวนิล เบนซีน.....	45
18	กลไกการเกิดปฏิกิริยาเทอร์พอลิเมอไรเซชันระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอ ไรด์ และไดไวนิลเบนซีน.....	45
19	โครงสร้างทางเคมีของตัวรองรับ cross-linked CMPS.....	47
20	สมการการคำนวณค่าสัดส่วนความว่องไวในการทำปฏิกิริยา (reactivity ratio)	48

รูปที่		หน้า
21	ปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชันระหว่างตัวรองรับพอลิเมอร์กับสารประกอบไตร เฟนิลฟอสฟิน.....	49
22	โครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้.....	50
23	การทำปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชันระหว่างตัวรองรับกับสารไตรเฟนิลฟอสฟิน ในตัวทำละลายผสมของโทลูอีนกับเมทานอล.....	52
24	FT-IR spectrum ของสไตรีนมอนอเมอร์ ไวนิลเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์ ไดไวนิลเบนซีนมอนอเมอร์ และ ตัวรองรับ cross-linked CMPS...	53
25	FT-IR spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS และตัวรองรับ cross-linked CMPS.....	55
26	ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของ cross-linked CMPS, TPP cross- linked CMPS, used TPP cross-linked CMPS และ regenerated TPP cross-linked CMPS ด้วยเทคนิค TGA	57
27	ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS, TOP cross-linked CMPS, TBMP cross-linked CMPS และ HTBP cross-linked CMPS ด้วยเทคนิค TGA	58
28	SEM ของ (a) TPP cross-linked CMPS (b) TOP cross-linked CMPS (c) TBMP cross-linked CMPS และ (d) HTBP cross-linked CMPS.....	59
29	กลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับใช้ในการไทเทรตตัวรองรับพอลิเมอร์ด้วยวิธี คัดแปลงของ โวลาร์ด.....	60
30	การเกิดปฏิกิริยาสำหรับใช้ในการไทเทรตตัวเร่งปฏิกิริยด้วยวิธีคัดแปลงของ โวลาร์ด.....	62
31	ปริมาณคลอไรด์ที่มีอยู่ในตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการไทเทรตด้วย วิธีคัดแปลงของโวลาร์ด.....	63
32	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	64
33	กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท ถ่ายโอนนิวคลีอิก.....	65
34	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณหมู่ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยากับ ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ และร้อยละผลผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์ เอสเทอริฟิเคชัน.....	69

รูปที่		หน้า
35	ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 %wt ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ TPP cross-linked CMPS.....	70
36	ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	71
37	โครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซื้อมาใช้ในการทดลอง.....	72
38	อิทธิพลของชนิดของสารประกอบไตรฟอสฟีนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 %wt ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:20, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 2 ชั่วโมง.....	73
39	SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาแล้วบางชนิด (a) TPP cross-linked CMPS (b) used TPP cross-linked CMPS (c) HTBP cross-linked CMPS และ (d) used HTBP cross-linked CMPS.....	76

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลมีอยู่อย่างจำกัด และยังก่อให้เกิดผลกระทบทางด้านสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีความพยายามที่จะผลิตพลังงานทดแทนขึ้นมา และหนึ่งในนั้น คือ การเปลี่ยนรูปของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ให้เป็นน้ำมันไบโอดีเซล (biodiesel) ซึ่งจะทำให้ผ่านปฏิกิริยาที่เรียกว่า ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) โดยสารตั้งต้นไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) จะเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid alkyl esters) หรือที่เรียกว่า ไบโอดีเซล กับสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ กลีเซอรอล (glycerol) ในอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลส่วนใหญ่ จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ที่มีฤทธิ์เป็นเบสจำพวกอัลคาไลน์ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide; NaOH) หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide; KOH) มาช่วยในการเร่งปฏิกิริยา แม้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างรวดเร็ว และเกิดปฏิกิริยาได้ค่อนข้างสมบูรณ์ แต่มีข้อจำกัดในเรื่องของการมีน้ำ และกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) อยู่ในระบบ เพราะจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือ การเกิดสบู่ (soap formation) ซึ่งจะลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ยังจำเป็นต้องมีขั้นตอนการการล้างเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ เพื่อให้บริสุทธิ์ ซึ่งต้องใช้ปริมาณมาก นับเป็นขั้นตอนที่เพิ่มค่าใช้จ่าย และส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมากในเรื่องน้ำเสียที่ปล่อยออกมา

จากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้น จึงได้มีความพยายามที่จะพัฒนาระบบ ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) ขึ้นเพื่อใช้แทนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอัลคาไลน์ เพื่อลดการเกิดสบู่ แก้ปัญหาการแยกสารผลิตภัณฑ์ และปัญหาสิ่งแวดล้อม โดยได้มีการนำเรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange resin) มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล เรซินนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ไม่ละลายในสารผสมของปฏิกิริยา (insoluble phase-transfer catalyst; PTC) ซึ่งจะช่วยแก้ปัญหาการแยกเฟสกันระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์อันเป็นปัญหาที่สำคัญในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

และก่อให้เกิดสบู้อนเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงน้อยนอกจากนี้ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้อีกหลายครั้งอย่างมีประสิทธิภาพ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบ สำหรับใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

1.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของสารไตรฟอสฟีน (triphosphine) ชนิดต่างๆ ที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

1.2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.4 เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

1.3 แนวคิดงานวิจัย

เนื่องจากการผลิตไบโอดีเซลจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์นั้น มีข้อดีเหนือตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ในเรื่องผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาความเป็นไปได้ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ประเภทเรซิน ที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบ โดยใช้ตัวรองรับ (support) เป็นโคพอลิเมอร์ของสไตรีน (styrene; ST) กับไวนิลเบนซิลคลอไรด์ (vinyl benzyl chloride; VBC) ซึ่งทำปฏิกิริยากับไดไวนิลเบนซีน (divinylbenzene; DVB) เกิดโครงสร้างเป็นสายโซ่เชื่อมขวาง (crosslink) ต่อจากนั้นนำสารประกอบไตรฟอสฟีนไปแทนที่คลอรีนบนตัวรองรับ เพื่อให้เกิดเป็นฟอสโฟเนียมคลอไรด์ ที่ทำหน้าที่แลกเปลี่ยนประจุลบกับเมทอกไซด์ได้ และมีการปรับเปลี่ยนสัดส่วนปริมาณของมอนอเมอร์บนตัวรองรับ แล้วทำการศึกษาผลที่มีต่อการผลิตไบโอดีเซล รวมถึงศึกษาอิทธิพลเกี่ยวกับสภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เช่น สัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และประสิทธิภาพในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1.4.1 พอลิเมอร์ที่ทำการสังเคราะห์มี 2 ชนิด ได้แก่

1.4.1.1 ไตรฟีนิลฟอสโฟเนียมคลอไรด์บนตัวรองรับ (triphenylphosphonium chloride on polymer support; TPP cross-linked CMPS) โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของสไตรีนต่อไวนิลเบนซิลคลอไรด์ต่อไวนิลเบนซีนที่แตกต่างกัน 9 อัตราส่วน

1.4.1.2 ไตรออกทิลฟอสโฟเนียมคลอไรด์บนตัวรองรับ (trioctylphosphonium chloride on polymer support; TOP cross-linked CMPS) โดยมีอัตราส่วนจำนวนโมลของสไตรีนต่อไวนิลเบนซิลคลอไรด์ต่อไวนิลเบนซีนเป็น 72 : 24 : 4

1.4.2 ศึกษาอิทธิพลของสถานะในการเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้น้ำมันปาล์มและเมทานอลเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซล โดยดำเนินการดังนี้

1.4.2.1 ศึกษาสัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันโดยทำที่อัตราส่วน 5 : 1, 10 : 1, 15 : 1 และ 20 : 1

1.4.2.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส

1.4.3 ศึกษาประสิทธิภาพในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.5.1 ศึกษาและเก็บข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการทดลอง

1.5.3 จัดหาอุปกรณ์และสารเคมี

1.5.4 ดำเนินงานวิจัย

1.5.4.1 สังเคราะห์โคพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นตัวรองรับ ในอัตราส่วนจำนวนโมลของสไตรีนต่อไวนิลเบนซิลคลอไรด์ต่อไวนิลเบนซีนต่างๆกัน

1.5.4.2 นำตัวรองรับมาทำปฏิกิริยาควอเตอร์ไนซ์เชชันกับสารประกอบไตรฟอสฟิน เกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

1.5.4.3 ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า

1.5.4.4 ศึกษาอิทธิพลต่างๆ ที่ส่งผลต่อไบโอดีเซลที่ได้

1.5.5 วิเคราะห์ผลงานวิจัยที่ได้

1.5.6 สรุปผลงานวิจัย

1.5.7 รายงานผลงานวิจัย

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.6.1 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเรซิน ที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบ สำหรับใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

1.6.2 สามารถอธิบายถึงอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ เช่น อุณหภูมิ และสัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบ เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม

1.6.3 สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้งานซ้ำ

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับน้ำมันไบโอดีเซล

ปัจจุบันนโยบายการใช้พลังงานของหลายประเทศในโลก ได้หันมาให้ความสนใจกับแหล่งพลังงานทดแทนเนื่องจากการใช้เชื้อเพลิงจากแหล่งปิโตรเลียมก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และน้ำมันปิโตรเลียมมีราคาเพิ่มสูงขึ้น ตลอดจนมีปริมาณสำรองที่ลดน้อยลงเรื่อยๆ ซึ่งพลังงานทดแทนที่น่าสนใจประเภทหนึ่ง คือ น้ำมันไบโอดีเซล (biodiesel) เป็นเชื้อเพลิงจากแหล่งธรรมชาติที่มีปริมาณการใช้มากที่สุดในโลก (ประมาณ 3.3 ล้านลิตรในปี 2005) [1] สำหรับประเทศไทยพบว่า ปริมาณการใช้ไบโอดีเซล B5 เพิ่มขึ้นจาก 10.3 ล้านลิตรต่อวันในปี 2008 มาเป็น 22.2 ล้านลิตรต่อวันในปี 2009 หรือเพิ่มขึ้นถึงประมาณ 114% เนื่องจากรัฐบาลมีนโยบายส่งเสริมพลังงานทดแทนอย่างจริงจังด้วยมาตรการการลดอัตราเงินนำส่งเข้ากองทุนน้ำมันเชื้อเพลิงและกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงานของ B5 ต่ำกว่าน้ำมันดีเซล 1 – 3 บาทต่อลิตร [2]

ไบโอดีเซลที่ผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันจากพืชหรือไขมันจากสัตว์ มีสมบัติที่สามารถย่อยสลายได้เอง ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ (biodegradation) และไม่มีพิษ (non-toxic) ดังนั้นจึงไม่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังให้สมบัติที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล จึงอาจนำมาใช้ในรูปแบบของสารผสมกับน้ำมันดีเซล หรือใช้โดยตรงในเครื่องยนต์ไบโอดีเซล ดังนั้นจึงได้รับความสนใจในปัจจุบันเป็นอย่างยิ่ง และมีแนวโน้มความต้องการใช้เพิ่มมากขึ้นในอนาคต

วัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยทั่วไป คือ น้ำมันหรือไขมันที่ได้จากธรรมชาติ ซึ่งอาจแบ่งได้ดังนี้

(ก) น้ำมันพืชบริสุทธิ์ที่นิยมใช้กันมากคือ เมล็ดเรพ (reep seed) เมล็ดถั่วเหลือง ส่วนพืชชนิดอื่นๆ ได้แก่ ปาล์ม ทานตะวัน และป่าน

(ข) น้ำมันพืชที่ผ่านการประกอบอาหารแล้ว

(ค) ไขมันสัตว์ ได้แก่ ไข (tallow) และมันหมู (yard)

(ง) น้ำมันที่ไม่สามารถรับประทานได้ เช่น สบู่ดำ น้ำมันละหุ่ง น้ำมันสะเดาและสาหร่ายบางชนิด [3]

วัตถุดิบเหล่านี้จะถูกเลือกใช้แตกต่างกันไปในแต่ละประเทศ ขึ้นอยู่กับชนิดของพืชที่เจริญเติบโตในท้องถิ่นนั้นๆ โดยสหรัฐอเมริกาจะใช้น้ำมันถั่วเหลือง กลุ่มประเทศทางยุโรปใช้น้ำมันจากเมล็ดเรพ ประเทศอินโดนีเซียและมาเลเซียใช้น้ำมันมะพร้าว และน้ำมันปาล์ม สำหรับประเทศอินเดีย และกลุ่มประเทศในเอเชียตะวันออกเฉียงใต้จะใช้น้ำมันสบู่ดำคาร์นิจา (karanja) [4] และมาฮัว (mahua) [5]

ในส่วนของประเทศไทยนั้น มีสภาพดินฟ้าอากาศที่เหมาะสมต่อการเพาะปลูกพืชน้ำมันหลายชนิด โดยพืชที่มีความสำคัญในด้านการเกษตร ได้แก่ ปาล์มน้ำมัน มะพร้าว ถั่วเหลือง ถั่วลิสง งามะหัง ทานตะวัน คำฝอย น้ำมันรำข้าว เมล็ดงุ่น เมล็ดฝ้าย [6] โดยส่วนใหญ่นิยมใช้น้ำมันปาล์ม และน้ำมันจากสบู่ดำ ในการผลิตไบโอดีเซล นอกจากนี้ยังสามารถใช้น้ำมันพืชที่ผ่านการประกอบอาหารแล้วมาผลิตไบโอดีเซลได้ด้วย

เนื่องจากน้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถปลูกทดแทนได้ จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก โดยปริมาณการผลิตน้ำมันพืชมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทุกปี แต่เนื่องจากปริมาณการบริโภคน้ำมันพืชที่สูง ทำให้ปริมาณของน้ำมันพืชที่เหลือสำหรับนำมาผลิตไบโอดีเซลค่อนข้างน้อย และมีต้นทุนการผลิตที่สูง โดยแปรผันตามสถานะความต้องการใช้น้ำมันพืช ดังนั้นน้ำมันที่ไม่สามารถรับประทานได้จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่ง

2.1.1 เทคนิคการผลิตไบโอดีเซล

ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้นได้มีการคิดค้นเทคนิคต่างๆ มาใช้เพื่อปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลให้ดีขึ้น เช่น การทำไมโครอิมัลชัน (microemulsion) กระบวนการแตกสลายของสายโซ่ด้วยความร้อน (pyrolysis) กระบวนการแตกสลายโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) และการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ซึ่งในที่นี่จะขอกล่าวถึงรายละเอียดของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเท่านั้น ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้และได้ไบโอดีเซลที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากที่สุดส่วนเทคนิคอื่นๆ จะกล่าวถึงพอสังเขป

2.1.1.1 ไมโครอิมัลชัน

ไมโครอิมัลชัน คือ คอลลอยด์ที่กระจายตัวในสถานะสมดุล โดยอนุภาคที่กระจายตัวอยู่ส่วนมากอยู่ในช่วง 1 – 150 นาโนเมตร ซึ่งเป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ลดค่าความหนืดที่สูงในน้ำมันพืชลง โดยใช้ควบคู่กับตัวทำละลายเช่น เมทานอลเอทานอล หรือ 1-บิวทานอล [7] ไมโครอิมัลชันที่เกิดจากเมทานอลกับน้ำมันพืช จะให้น้ำมันที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล แต่เมื่อนำมาทดสอบกับเครื่องยนต์พบว่า มีการสะสมตัวของคราบ (ซึ่งเป็นสารประกอบคาร์บอน) เกาะรอบๆ หัวฉีดและวาล์วของเครื่องยนต์ ซึ่งเป็นข้อเสียของน้ำมันที่ผลิตโดยวิธีนี้ [8]

2.1.1.2 กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน

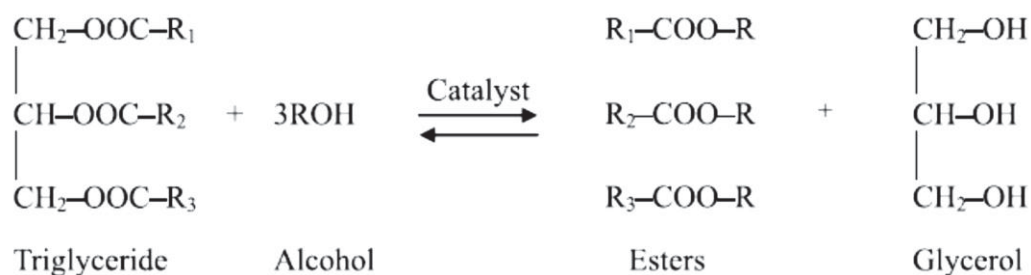
กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อนเป็นกระบวนการเปลี่ยนสารประกอบหนึ่งชนิด ไปเป็นสารประกอบอื่น ๆ มากกว่าหนึ่งชนิด โดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว หรือใช้ความร้อนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้ต้องจำกัดปริมาณอากาศ หรือออกซิเจนที่ใช้ในกระบวนการด้วย เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการนี้ประมาณ 450 – 600 องศาเซลเซียส สารประกอบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะมีขนาดโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งกระบวนการนี้ยากที่จะกำหนดหรือควบคุมให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ เนื่องจากความหลากหลายทางปฏิกิริยา และได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความหลากหลายจากกระบวนการ วัตถุดิบที่นำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส ได้แก่ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติ (natural fatty acid) และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน [8]

2.1.1.3 กระบวนการแตกสลายโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกนำมาใช้ในกระบวนการแตกสลายอาจเป็นซิลิกา-อะลูมินา (silica-alumina) หรือซีโอไลต์ (zeolite) จากงานวิจัยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา-อะลูมินา มีความเลือกสรรสูง (selectivity) ต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ประเภทเคโรซีน (kerosene) [9] ในขณะที่ซีโอไลต์จะมีการเลือกสรรโดยรูปร่าง ซึ่งลักษณะความเป็นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมาก ทั้งนี้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ได้จากกระบวนการแตกสลายด้วยซีโอไลต์จะเป็นพวกก๊าซโซลีน (gasoline) [10]

2.1.1.4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน หรือปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (alcoholysis) เป็นปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ โดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน หรือไบโอดีเซลกับกลีเซอรอล ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ดังแสดงในรูปที่ 1 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาใช้ในการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา (reaction rate) และผลผลิต (yield) เนื่องจากปฏิกิริยาเป็นแบบผันกลับได้ จึงมักใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไป (excess alcohol) เพื่อทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างสมบูรณ์ แต่จะทำให้แยกกลีเซอรอลออกได้ยากขึ้น

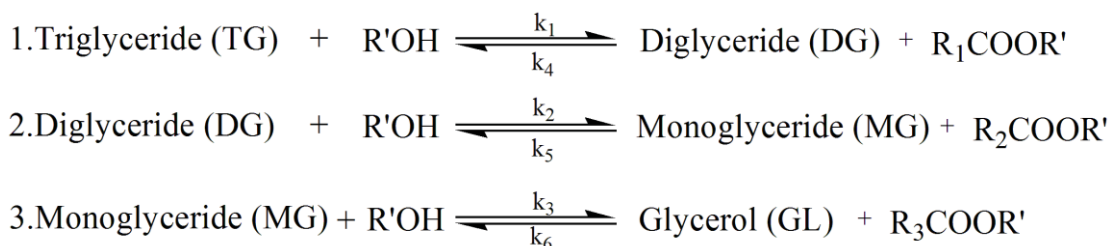


รูปที่ 1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

แอลกอฮอล์ที่ใช้อาจเป็นเมทานอล เอทานอล โพรพานอลหรือบิวทานอลก็ได้ แต่ที่นิยมใช้คือ เมทานอลและเอทานอล ซึ่งเอทานอลที่ได้มาจากพืชผลทางการเกษตรที่สามารถปลูกทดแทนได้ ทำให้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่า อย่างไรก็ตามมักใช้เมทานอลมากกว่า เนื่องจากมีราคาที่ถูก และมีสมบัติทางเคมีที่เป็นประโยชน์ในเรื่องของสภาพขั้วและให้สายโซ่ที่สั้นที่สุด โดยปัจจัยที่มีผลกระทบต่อปริมาณการเกิดเมทิลเอสเทอร์ คือ อุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา สัดส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นต่อแอลกอฮอล์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณกรดไขมันอิสระและอื่นๆ

2.2 การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันประกอบด้วย ปฏิกิริยาย่อยแบบผันกลับ (reversible reaction) ได้ 3 ขั้นตอนย่อย ดังรูปที่ 2 โดยไตรกลีเซอไรด์จะเปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์ (diglyceride) มอนอกลิเซอไรด์ (monoglyceride) และกลีเซอรอลตามลำดับ โดยในแต่ละปฏิกิริยาย่อยจะได้แอลกอฮอล์ 1 โมลออกมา ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมีหลายอย่าง เช่น ปริมาณกรดไขมันอิสระ ความชื้นที่อยู่ในน้ำมัน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลาในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 2 ปฏิกิริยาย่อยของการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันหรือไขมันกับแอลกอฮอล์

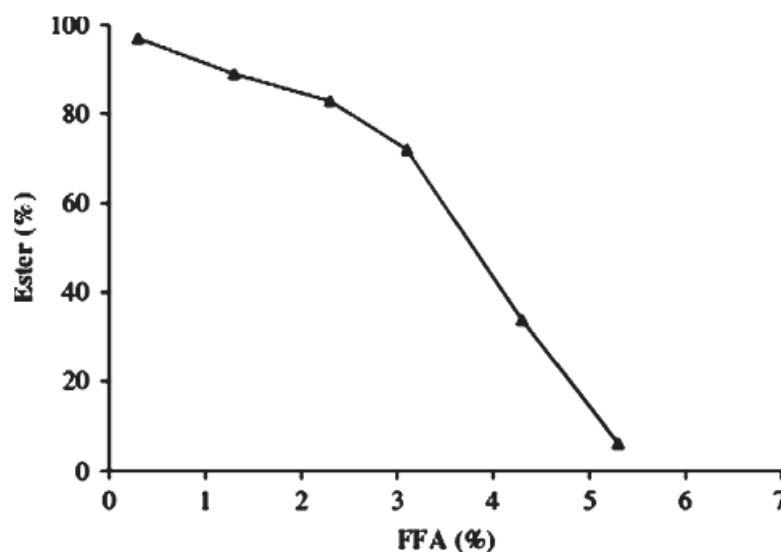
2.2.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

2.2.1.1 ปริมาณกรดไขมันอิสระ

น้ำมันที่นำมาใช้สำหรับผลิตไบโอดีเซลจะต้องมีปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหมาะสม โดยถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส น้ำมันที่ใช้จะต้องมีปริมาณกรดไขมันอิสระน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจากถ้าใช้น้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระมีค่ามาก ก็จะต้องใช้เบสในปริมาณที่มากขึ้น เพื่อปรับสภาพของกรดไขมันอิสระให้กลายเป็นกลาง และได้ผลิตภัณฑ์ร่วมเป็นสบู่ขึ้น ดังรูปที่ 3 นอกจากนี้การที่กรดไขมันอิสระทำปฏิกิริยากับเบสกลายเป็นสบู่จะส่งผลให้ความหนืดเพิ่มขึ้น ทำให้แยกกลีเซอรอลออกได้ยากขึ้น และสบู่ที่เกิดขึ้นยังทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ถ้าใช้น้ำมันที่ใช้มีปริมาณกรดไขมันอิสระมากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า เมื่อเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้ได้น้ำมันไบโอดีเซลลดน้อยลงตามไปด้วย แต่หากใช้กรดหรือเอนไซม์หรือการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะเหนือจุดวิกฤติของแอลกอฮอล์พบว่า สามารถผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้ปริมาณผลผลิตสูงโดยใช้น้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระมากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักได้ [11, 12]



รูปที่ 3 ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ระหว่างการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน



รูปที่ 4 ผลของปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีต่อผลผลิตของไบโอดีเซลโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [13]

2.2.1.2 ปริมาณของความชื้นในน้ำมัน

ปริมาณความชื้นที่อยู่ในน้ำมันมีผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้ เนื่องจากการมีความชื้นอยู่ในน้ำมันแม้เพียงเล็กน้อย (น้อยกว่า 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) จะทำให้การเกิดไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันลดลง [14, 15] เนื่องจากการมีความชื้นและกรดไขมันอิสระอยู่ในน้ำมันจะทำให้เกิดสบู่ ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงและต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้ได้ไบโอดีเซลลดลง ดังนั้นจึงควรกำจัดความชื้นที่อยู่ในน้ำมันออกก่อนนำมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยการนำน้ำมันไปอุ่นเพื่อไล่ความชื้นออก

2.2.1.3 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้อุณหภูมิสูงจะทำให้ความหนืดของน้ำมันลดลง ทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น จึงใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาลดลง แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิมากเกินไป จะทำให้ได้ปริมาณของไบโอดีเซลลดน้อยลง เนื่องจากอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้น จะเร่งการเกิดปฏิกิริยาซาปอนนิฟิเคชัน (saponification reaction) ของน้ำมัน [16, 17] ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาควรมีค่าที่เหมาะสม และต่ำกว่าจุดเดือด

ของแอลกอฮอล์ที่ใช้ เพื่อป้องกันแอลกอฮอล์ระเหยออกไป ซึ่งค่าของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับน้ำมันที่ใช้ ซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง 50 – 60 องศาเซลเซียส [18-20]

2.2.1.4 อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์

ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการผลิตไบโอดีเซลอย่างหนึ่งก็คือ อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันพบว่าน้ำมัน 1 โมล จะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ 3 โมล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเอสเทอร์ 3 โมล และกลีเซอรอล 1 โมล ดังนั้นจึงใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไปเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งการใช้แอลกอฮอล์ที่มากกว่า 3 โมล จะส่งผลให้เกิดไบโอดีเซลที่สูงขึ้น และให้ค่าผลผลิตสูงสุด โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยลง แต่การใช้ปริมาณของแอลกอฮอล์สูงเกินจุดที่เหมาะสมนอกจากจะไม่ทำให้ปริมาณไบโอดีเซลสูงขึ้นแล้ว ยังทำให้เสียค่าใช้จ่ายในการแยกแอลกอฮอล์ออกเนื่องจากแอลกอฮอล์มีหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นอิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier) ทำให้เกิดอิมัลชันขึ้น ดังนั้นการแยกชั้นเอสเทอร์ออกจากชั้นน้ำจึงทำได้ยากขึ้น [17] จึงควรเลือกอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ให้เหมาะสม ซึ่งปริมาณแอลกอฮอล์ที่ใช้จะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดของน้ำมันที่ใช้ รวมถึงปริมาณของกรดไขมันอิสระด้วย โดยถ้าใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะพบว่าต้องใช้ปริมาณของแอลกอฮอล์ที่สูงกว่าการใช้เบสเป็นตัวเร่ง เช่น การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องใช้อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อบิวทานอลเป็น 1:30 ส่วนการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใช้อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อบิวทานอลเพียง 1:6 เพื่อผลิตไบโอดีเซลให้ได้ปริมาณเท่ากัน [21] นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ยังต้องใช้ปริมาณแอลกอฮอล์สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ด้วย [22, 23]

2.2.1.5 เวลาในการทำปฏิกิริยา

Feedman และคณะ [20] พบว่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันขึ้นอยู่กับเวลา โดยในตอนต้นของปฏิกิริยาจะพบว่าปฏิกิริยาจะเกิดค่อนข้างช้าเนื่องจากการผสมและการกระจายตัวของแอลกอฮอล์ในน้ำมัน แต่หลังจากนั้นปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นค่อนข้างรวดเร็ว จากนั้นจะค่อนข้างคงที่แม้ว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น

2.2.1.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบ่งออกได้เป็นหลายประเภทซึ่งจะกล่าวอย่างละเอียดในหัวข้อที่ 2.3

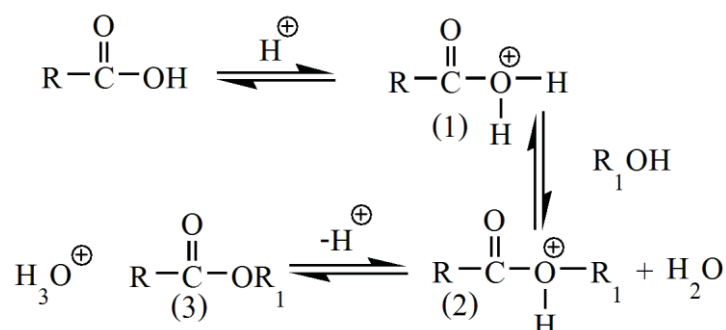
2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

2.3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรดที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ กรดเมทานอลิกซัลฟิวริก (methanolic sulfuric acid) [5] เฟอริกซัลเฟต (ferric sulfate) [24] กรดซัลโฟนิก (sulfonic acid) [25] และเมทานอลิกไฮโดรเจนคลอไรด์ (methanolic hydrogen chloride) [26] ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะละลายในเมทานอลได้เมื่อมีการกวนผสม ซึ่งถ้าเป็นการเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดบรอนสเตด (Bronsted acid) เช่น กรดซัลโฟนิก หรือกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) จะทำให้ได้อัลคิลเอสเทอร์ที่มีปริมาณมาก แต่ปฏิกิริยาจะดำเนินไปอย่างช้าๆ อาจกินเวลาเป็นวัน ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน คือ สัดส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ การใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไป จะช่วยให้เกิดอัลคิลเอสเทอร์ได้มากขึ้น แต่มีข้อเสีย คือกระบวนการดั่งกลีเซอรอลจะยากขึ้นด้วย ดังนั้นการใช้กรดเป็นตัวเร่งจะใช้เวลาในการผลิตไบโอดีเซลนานกว่าการใช้เบสและต้องใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ในอัตราส่วนที่สูงกว่าด้วย

กลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดแสดงไว้ในรูปที่ 5 โดยเริ่มจากการโปรโตเนต (protonate) ทำให้เกิดออกโซเนียมไอออน (oxonium ion) ขึ้น (สารตัวที่ 1) จากนั้นจะมีการทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เกิดเป็นสารอินเตอร์มีเดียต (intermediate reagent) ขึ้น (สารตัวที่ 2) แล้วสูญเสียโปรตอนกลายเป็นเอสเทอร์ (สารตัวที่ 3) ทั้งนี้แต่ละขั้นตอนสามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ แต่การใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไป จะทำให้สมดุลการเกิดปฏิกิริยาเลื่อนไปทางด้านที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์อย่างสมบูรณ์มากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ใช้ได้กับน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระ และน้ำในปริมาณมาก เช่น น้ำมันที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว เป็นต้น



รูปที่ 5 กลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดของกรดไขมัน

2.3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาอัลคาไลน์

ตัวเร่งปฏิกิริยาอัลคาไลน์หรือเบสเช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเชิงอุตสาหกรรมมากที่สุดในปัจจุบัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะละลายอยู่ในเมทานอล จากนั้นจึงผสมลงไปน้ำมัน ซึ่งสารผสมจะถูกกวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ในสภาวะบรรยากาศ เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์แล้วจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของผสมของปฏิกิริยา (reaction mixture) แยกออกเป็นของเหลว 2 วัฏภาค คือวัฏภาค เอสเทอร์ และวัฏภาคที่มีกลีเซอรอลละลายอยู่ กระบวนการนี้จะใช้เวลาน้อยกว่าการเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดมาก นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอัลคาไลน์ เช่น เมทัลอัลคอกไซด์ (alkaline metal alkoxide) (เช่น โซเดียมเมทอกไซด์ซึ่งได้จากปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลกับโลหะโซเดียมหรือโพแทสเซียม) จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงและให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตมากกว่า 98 เปอร์เซ็นต์ ในเวลาการทำปฏิกิริยาเพียง 30 นาที แม้ว่าจะใช้ในความเข้มข้นที่ต่ำ (0.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล) [27] และยังมีรายงานถึงการใช้โซเดียมเมทอกไซด์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกระบวนการผลิตขนาดใหญ่ [28] ซึ่งพบว่าการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลกับน้ำมันพืชจะเกิดขึ้นเร็วมากโดยใช้เวลาเพียง 2 – 5 นาที ที่อุณหภูมิห้อง ทั้งนี้การเตรียมไอออนลบของเมทอกไซด์ทำได้โดยการละลายโลหะที่สะอาดลงในเมทานอลที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (anhydrous methanol) นอกจากนี้ยังพบว่าโพแทสเซียมเมทอกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้สมบูรณ์และรวดเร็วกว่าโซเดียมเมทอกไซด์ แต่เมื่อทำปฏิกิริยากับเมทานอลจะเกิดความร้อนในปริมาณมากซึ่งอาจก่อให้เกิดอันตรายได้ ดังนั้นจึงใช้โซเดียมเมทอกไซด์มากกว่า และพบว่าการใช้แอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นจะส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาช้าลง อย่างไรก็ตามในเชิงการผลิตในระดับโรงงานอุตสาหกรรมนิยมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์มากกว่า เพราะมีราคาถูกกว่าโซเดียมเมทอกไซด์ แม้ว่าโซเดียมเมทอกไซด์จะมีประสิทธิภาพสูงกว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ผสมกับเมทานอลจะให้น้ำออกมา ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการผลิตไบโอดีเซลลดลง [29]

ข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาเบส คือ ถ้ามีน้ำและกรดไขมันอิสระ อยู่ในระบบมากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือ การเกิดสบู่ สบู่ที่เกิดขึ้นจะไปลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลผลิตของไบโอดีเซลก็จะลดลง นอกจากนั้นยังส่งผลต่อสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลคือ ทำให้ค่าความหนืดสูงขึ้น ทำให้น้ำมันมีลักษณะเป็นเจล และยากต่อการแยกไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรอลด้วย และถ้าใช้ปริมาณเบสเพิ่มมากขึ้นแม้ว่าจะสามารถผลิตไบโอดีเซลได้สูงขึ้น แต่ถ้าใส่เบสในปริมาณมากเกินไปจะทำให้น้ำมันเกิดปฏิกิริยากับเบส

กลายเป็นสบู่ได้มากขึ้นอีก ซึ่งโดยทั่วไปแล้วปริมาณเบสที่เหมาะสมเพื่อให้สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ปริมาณสูงๆไม่ควรเกิน 1.5 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก

การเร่งด้วยกรดและเบสนั้นจำเป็นต้องมีขั้นตอนการล้างเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์เพื่อให้บริสุทธิ์ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่เพิ่มค่าใช้จ่ายและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมากในเรื่องน้ำเสียที่ปล่อยออกมา

2.3.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอนไซม์ [30-31]

เอนไซม์ที่นิยมใช้ได้แก่ ไลเปส (lipase) ซึ่งไลเปสเป็นเอนไซม์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการต่างๆ เช่น ไฮโดรไลซิสของกลีเซอรอล แอลกอฮอล์ไลซิส และแอซิโดไลซิส (acidolysis) นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและเอสเทอริฟิเคชันได้อีกด้วย ข้อดีของการใช้เอนไซม์ คือ สามารถนำมาตรึงบนตัวรองรับได้ ทำให้สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกได้ง่ายขึ้น และไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์สูง ไม่จำเป็นต้องมีการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาออก นอกจากนี้ยังมีข้อดีในด้านความสามารถในการเลือกสรรในการทำปฏิกิริยาที่สูง สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ น้ำที่มีอยู่ในน้ำมันไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง สามารถใช้เอนไซม์ที่ความเข้มข้นสูงๆได้ ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (activity) ยาวนานขึ้นและมีความเสถียรต่อความร้อน แต่จะมีข้อจำกัดในด้านราคาที่สูงขึ้นสูงจึงไม่เหมาะกับระบบการผลิตขนาดใหญ่ และยังไม่เสถียรในการเร่งปฏิกิริยาเท่าที่ควร

2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับระบบ ซึ่งมีอยู่อย่างหลากหลายได้แก่ [32]

- (1) เกลือของอัลคาไลน์ที่ไม่มีตัวรองรับ เช่น โซเดียมฟอสเฟต
- (2) แมกนีเซียม แคลเซียมและแบเรียมออกไซด์และไฮดรอกไซด์ที่ไม่มีตัวรองรับ
- (3) สังกะสีในรูปของแข็งที่ไม่มีตัวรองรับ เช่น ซิงค์ฟอสเฟต
- (4) ออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ (โซเดียมและโพแทสเซียม) หรือเกลือในเตรดและคาร์บอนัตที่อยู่บนตัวรองรับ γ -อะลูมินา
- (5) โซเดียม โพแทสเซียม และซีเซียมที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออนกับซิลิโอดและไททานิลซิลิกาไลต์ โมเลกุลาร์ซีฟ (titanosilicalite molecular sieve; ETS-10) และไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcites)
- (6) เรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุ [33-35]

(7) กรดซึ่งเป็นของแข็ง เช่น WO_3/ZrO_2 , $\text{H}\beta$ -ซีโอไลต์, สเมคติกติกเคลย์ (smectitic clay) และเยื่อพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันของกรดซัลโฟนิก (sulfonic acid functionalized polymeric membrane)

ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ จะช่วยแก้ปัญหาการเกิดสบูในกระบวนการผลิตได้ และมีประสิทธิภาพที่เหนือกว่าการเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ หรือการใช้สภาวะที่เหนือจุดวิกฤติในแง่ของต้นทุนการผลิต ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีพ่นชั้นนั้น สามารถแยกเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาได้ง่าย และสามารถนำกลับไปใช้ซ้ำได้ นอกจากนี้ไม่จำเป็นต้องทำให้เป็นกลางจึงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมค่อนข้างมาก ด้วยข้อดีหลายประการดังที่ได้กล่าวมาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจ และมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง

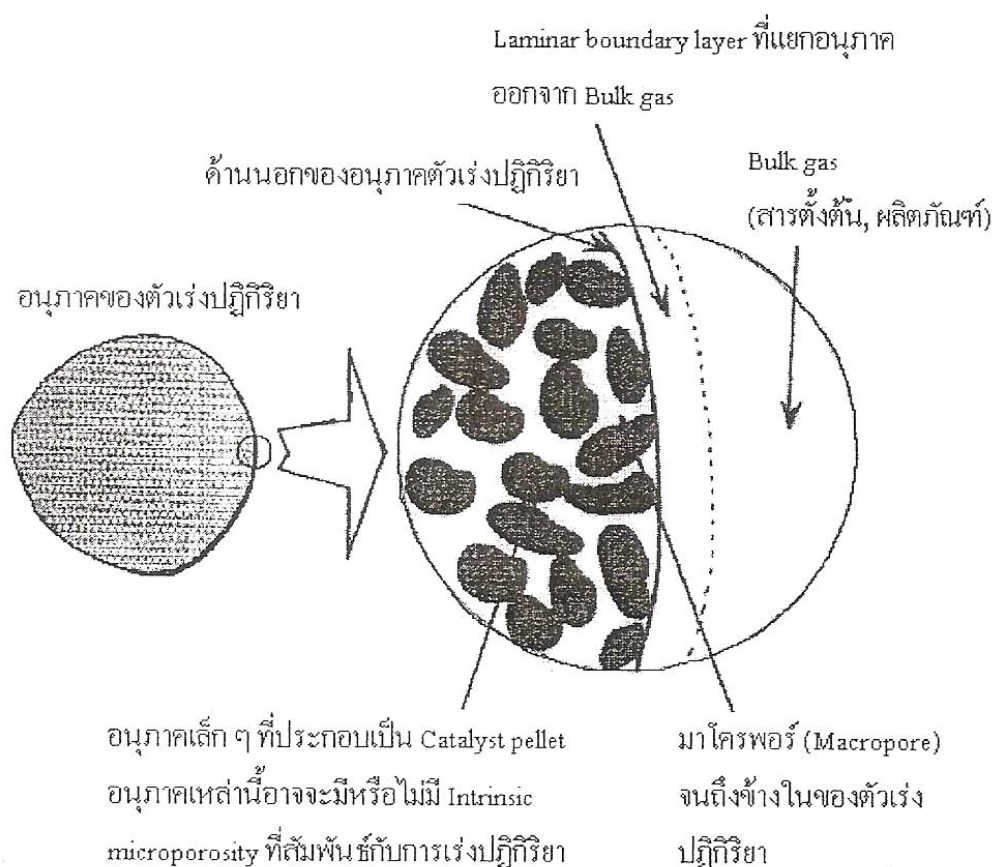
ตัวอย่างเช่น ได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง (solid base catalyst) ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ มาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอล [36] โดยแคลเซียมออกไซด์ที่ใช้จะมีลักษณะที่แตกต่างกัน ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาหินปูนโดยตรง แคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยามาแล้วครั้งหนึ่ง แคลเซียมไดคลิเซอรอกไซด์ และแคลเซียมเมทอกไซด์ ซึ่งพบว่าแคลเซียมไดคลิเซอรอกไซด์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุด และยังมีข้อดีคือ ทนทานต่อการสลายตัวในอากาศ ทำให้ง่ายต่อการนำไปใช้ในกระบวนการผลิตจริง สำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อยู่บนตัวรองรับซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [32] พบว่าอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเมทานอล จะส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันอย่างมาก และการเกิดปฏิกิริยาแคลไซน์ชัน (calcination reaction) ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อยู่บนตัวรองรับซิลิกา จะทำให้ความสามารถในการกระตุ้นปฏิกิริยาลดลง ส่วนความสามารถในการเลือกสรรของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถปรับเปลี่ยนได้ด้วยอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมัน นอกจากนี้เสถียรภาพทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะเสื่อมลงเรื่อยๆ ในระหว่างการทำปฏิกิริยา เนื่องจากการที่โซเดียมสามารถละลายได้ในวัฏภาคของเมทานอล

2.3.2.1 กระบวนการของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีพ่นชั้น [37]

กลไกของการเร่งปฏิกิริยา (catalytic reaction) มีขั้นตอนสำคัญ 7 ขั้นตอน ดังนี้

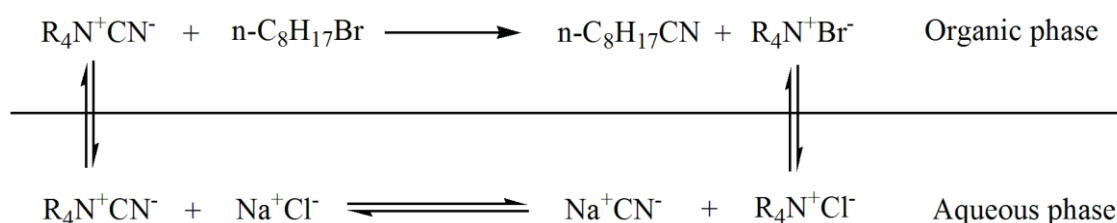
(1) การถ่ายเทมวลหรือการแพร่จากภายนอก (external mass transfer) ของสารตั้งต้นจากของไหล (bulk fluid) ไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

- (2) การถ่ายเทมวลหรือการแพร่ภายใน (internal mass transfer) ของสารตั้งต้น จากบริเวณปากของรูพรุน ผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปยังพื้นผิวภายในที่อยู่ใกล้ๆ
- (3) การดูดซับ (adsorption) ของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- (4) การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- (5) การคายออก (desorption) ของผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา
- (6) การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ไปยังบริเวณปากของรูพรุนที่พื้นผิวภายนอก
- (7) การถ่ายเทมวลภายนอกของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวภายนอก ไปยังของไหล



รูปที่ 6 อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน [37]

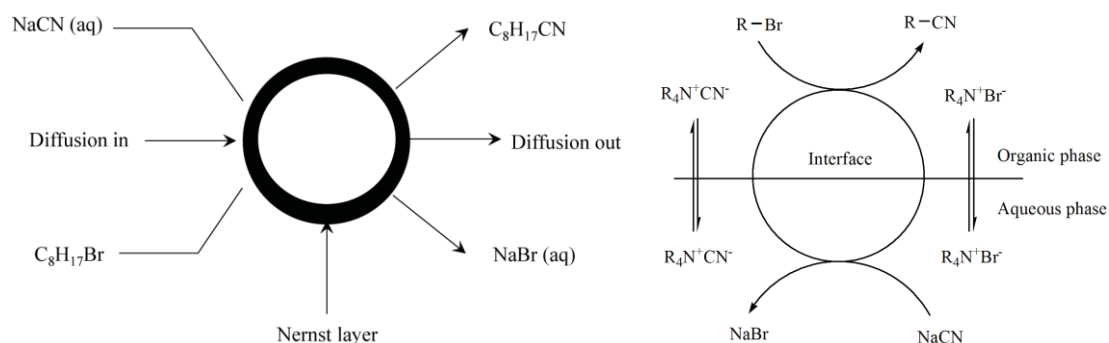
PTC จะกลับมาสู่ในวัฏภาคของน้ำอีก และทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นวัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ซึ่งการมีตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้จะช่วยเร่งปฏิกิริยาให้เกิดได้เร็วขึ้น



รูปที่ 8 การเร่งปฏิกิริยาของ 1-โบรโมออกเทน กับโซเดียมไซยาไนด์ซึ่งละลายอยู่ในวัฏภาคของน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคควอเตอร์นารีแอมโมเนียมคลอไรด์ [38]

กลไกการเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย

- (1) การแพร่ของสารละลายโซเดียมไซยาไนด์ ผ่านชั้นของเนิร์นสต์ (Nernst layer) เข้าสู่ส่วนที่ว่องไวภายในเรซิน
- (2) การแลกเปลี่ยนระหว่างไซยาไนด์ไอออน (CN^-) กับคลอไรด์ไอออน (Cl^-) ที่ส่วนที่ว่องไวของปฏิกิริยา
- (3) การแพร่ของคลอไรด์ไอออนออกจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา ไปยังวัฏภาคน้ำ
- (4) การแพร่ของอัลคิลโบรไมด์ (R-Br) เข้าสู่ชั้นของเนิร์นสต์ และส่วนว่องไวในเรซิน ($\text{R}_4\text{N}^+\text{CN}^-$)
- (5) การเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างอัลคิลโบรไมด์ กับเรซิน $\text{R}_4\text{N}^+\text{CN}^-$ ณ ส่วนที่ว่องไว เกิดเป็นอัลคิลไซยาไนด์ (R-CN) และโบรไมด์ไอออน
- (6) อัลคิลไซยาไนด์แพร่ออกจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา ไปยังวัฏภาคของสารอินทรีย์



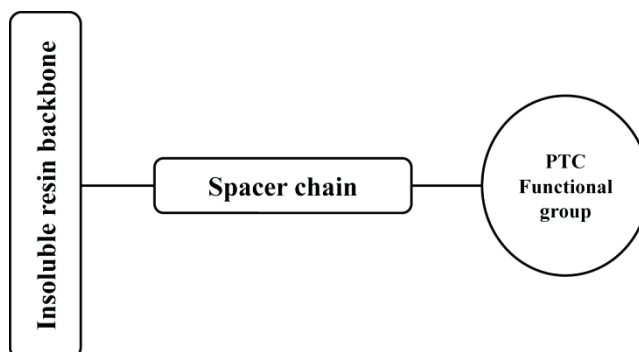
รูปที่ 9 กลไกการแพร่ของสารในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 1-โบรโมออกเทน กับ โซเดียมไซยาไนด์ในวัฏภาคของน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาค [38]

2.5 ความแตกต่างเบื้องต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาคัดถ่ายโอนวัฏภาคประเภทละลายได้และไม่ละลาย

ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาคัดถ่ายโอนวัฏภาคประเภทไม่ละลาย และประเภทละลายได้ที่สำคัญประการหนึ่งคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาคัดละลายได้จะสามารถละลายได้ ทั้งใน 2 วัฏภาค (ในวัฏภาคน้ำและสารอินทรีย์) ขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ละลายนั้นสารตั้งต้นจะกระจายตัวลงบนส่วนที่ว่องไวบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กระบวนการแพร่ของสารตั้งต้นมาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง

2.6 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับโดยทั่วไปจะประกอบด้วยโครงสร้าง 3 ส่วนที่สำคัญ คือ พอลิเมอร์ที่เป็นตัวรองรับ สายโซ่เชื่อมประสาน และหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 10

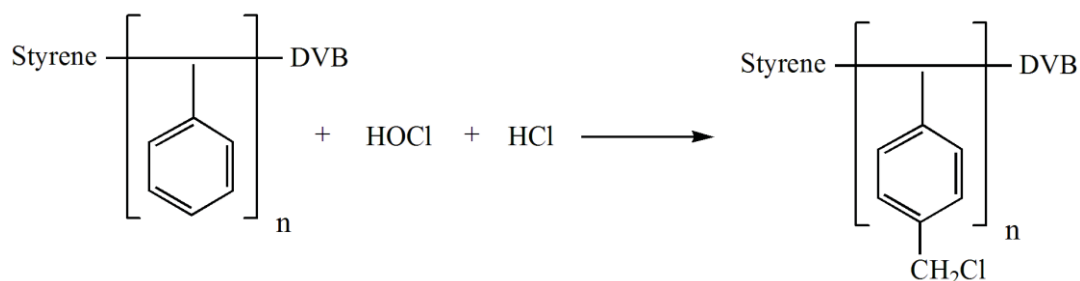


รูปที่ 10 ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนอิเล็กตรอน [39]

2.6.1 พอลิเมอร์ที่เป็นตัวรองรับ (polymer support)

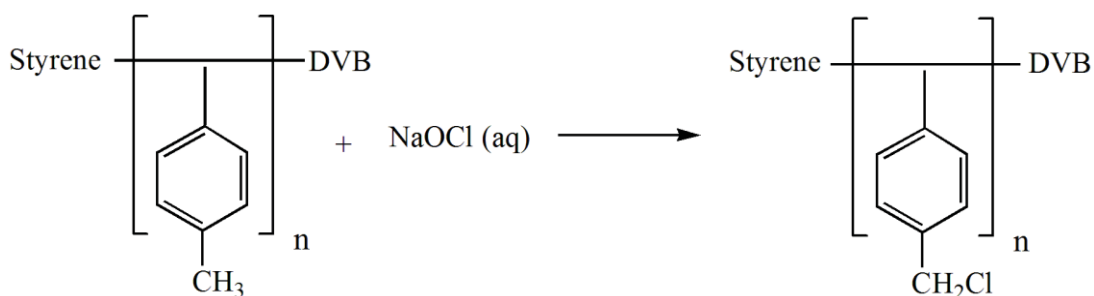
โดยทั่วไปพอลิเมอร์หรือเรซินที่ใช้เป็นตัวรองรับ คือ โคพอลิเมอร์ของสไตรีนและไดไวนิลเบนซีน (styrene-divinylbenzenecopolymer) หรือโคพอลิเมอร์ที่ใกล้เคียงมาเป็นตัวรองรับ เนื่องจากมีความแข็งแรงเชิงกายภาพที่ดี สลายตัวเมื่ออยู่ในสภาวะออกซิเดชัน เกิดไฮโดรไลซิสได้ยาก และทนอุณหภูมิได้สูง นอกจากนั้นยังสามารถควบคุมลักษณะพื้นฐานผ่านกระบวนการสังเคราะห์ได้ดี ยิ่งไปกว่านั้นวงแหวนอโรมาติกในโคพอลิเมอร์ยังสามารถทำปฏิกิริยาได้อย่างหลากหลาย [34] ทำให้สามารถตรึงตัวเร่งปฏิกิริยา (immobilization) ได้หลายประเภท ตัวอย่างเช่น เกลือไอออนิก (onium salts) คราวน์อีเทอร์ (crown ether) และคริปแทนด์ (cryptand) เป็นต้น โดยโคพอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น

(1) ปฏิกิริยาคลอโรเมทิลเลชันของสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีน โคพอลิเมอร์ (chloromethylation of styrene-divinylbenzene copolymer)



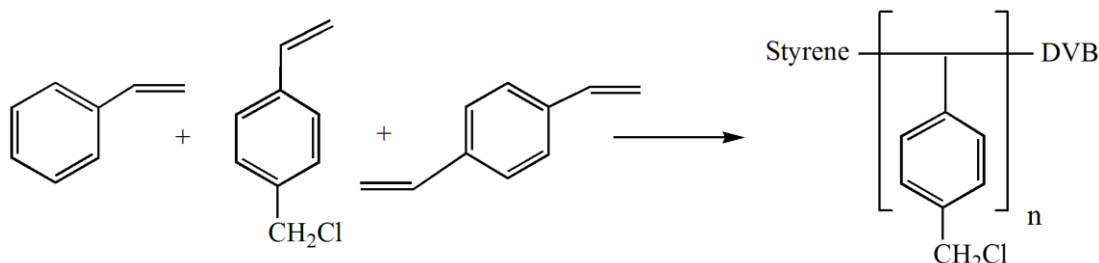
รูปที่ 11 ปฏิกิริยาคลอโรเมทิลเลชันของสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีน โคพอลิเมอร์ [39]

(2) ปฏิริยาคลอรีนชันของไวนิลโทลูอิน-ไคไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ (chlorination of vinyltoluene-divinylbenzene copolymer)



รูปที่ 12 ปฏิริยาคลอรีนชันของไวนิลโทลูอิน-ไคไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ [39]

(3) ปฏิริยาเทอร์พอลิเมอร์เชชัน *p*-คลอโรเมทิลสไตรีน-สไตรีน-ไคไวนิลเบนซีน (terpolymerization of *p*-chloromethylstyrene with styrene and divinylbenzene)



รูปที่ 13 ปฏิริยาเทอร์พอลิเมอร์เชชัน *p*-คลอโรเมทิลสไตรีน-สไตรีน-ไคไวนิลเบนซีน [39]

พอลิเมอร์ที่เป็นตัวรองรับจะมีระดับการเชื่อมขวาง (degree of crosslink) อัตราส่วนของหมู่คลอโรเมทิลเลท (chloromethylated) และระดับของรูพรุน เป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโดยทั่วไปนิยมสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์เชชันด้วยอนุมูลอิสระแบบแขวนลอย (free radical suspension polymerization) ของสไตรีน ไคไวนิลเบนซีน และ *p*-คลอโรเมทิลสไตรีน ซึ่งปริมาณขององค์ประกอบต่างๆที่ใช้ส่วนมีความสำคัญ เช่น ถ้าเพิ่มปริมาณของ *p*-คลอโรเมทิลสไตรีน และลดปริมาณของสไตรีนลง จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนาแน่นของหมู่ฟังก์ชันที่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา (PT-group density)

เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นไฮโดรฟิลิก (hydrophilic) เพิ่มขึ้น ทำให้หน่วยการแพร่ของสารอินทรีย์ที่เป็นไฮโดรฟิลิกมาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นความสมดุลระหว่างไฮโดรฟิลิก-ออร์กาโนฟิลิก (hydrophilic-organophilic) จะขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์และหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ ซึ่งควรเตรียมให้พอลิเมอร์มีความเหมาะสมต่อการแพร่มาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาของสารทั้งที่อยู่ในวัฏภาคอินทรีย์ และวัฏภาคของน้ำได้โดยง่าย

ปริมาณของสารเชื่อมขวาง (crosslinking agent) ที่ใช้ก็มีความสำคัญ โดยถ้าใช้สารเชื่อมขวางในปริมาณน้อยๆ จะส่งผลให้พอลิเมอร์มีความนิ่มและยืดหยุ่น รวมทั้งสูญเสียรูปร่างแตกได้ง่าย แต่ถ้าใช้สารเชื่อมขวางในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้พอลิเมอร์มีรูพรุน (porous) ที่เล็กลง และบวมตัวได้น้อย ซึ่งจะขัดขวางการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่พอลิเมอร์ และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวน้อยลง นอกจากนี้การเพิ่มรูพรุนของพอลิเมอร์ในบางปฏิกิริยา ก็มีผลทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย โดยอาศัยการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่พอลิเมอร์ แต่ถ้าพอลิเมอร์มีรูพรุนมากเกินไป ก็จะทำให้พอลิเมอร์สูญเสียสมบัติเชิงกล และสามารถแตกออกเป็นอนุภาคเล็กๆ ได้ง่ายขึ้นเมื่อมีสารละลายไหลผ่าน ทั้งนี้สามารถแบ่งชนิดพอลิเมอร์ออกเป็น 2 แบบตามลักษณะโครงสร้าง และความเป็นรูพรุนได้ แบบแรก คือ แบบเจล (gel type) หรือ แบบรูพรุนขนาดเล็ก (microporous type) จะมีรูพรุนในระดับไมครอน (microporosity) โดยมีขนาดของรูพรุนประมาณ 10 – 15 อังสตรอม และแบบรูพรุนขนาดใหญ่ (macroporous type) จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนหลาย 100 อังสตรอม และมีพื้นที่ผิวตั้งแต่ 500 ตารางเมตร/กรัม [40]

2.6.2 โซ่เชื่อมประสาน (spacer chain)

โซ่เชื่อมประสานที่ประกอบด้วยคาร์บอน 8 – 20 อะตอมจะช่วยแยกหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวกับส่วนของพอลิเมอร์ที่เป็นตัวรองรับ โดยที่ระยะห่างจากสายโซ่ของหมู่ฟังก์ชันจะทำให้ศูนย์กลางของปฏิกิริยาแยกออกจากส่วนของสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้โมเลกุลเข้าใกล้ศูนย์กลางของปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

2.6.3 หมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (the active PTC functional group)

หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนวัฏภาค ได้แก่ เกลือควอเทอร์นารี-แอมโมเนียมเกลือควอเทอร์นารีฟอสโฟเนียม (quaternary phosphonium salts) พอลิเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol; PEG) หมู่คราวน์อีเทอร์ (crown ether group) คริปแทนส์ (cryptans) คาลิซารีเนน (calixarenes) และไดโพลาร์-อะโปรติก (dipolar-aprotic) สามารถที่จะตรึงบน

ตัวพอลิเมอร์ได้โดยใช้ปฏิกิริยาทางเคมีที่เหมาะสม เกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท 3 วัฏภาค การเลือกชนิดของหมู่ฟังก์ชันเป็นเรื่องสำคัญ ซึ่งต้องให้มีความเหมาะสมกับระบบของปฏิกิริยาที่ใช้ หมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวเหล่านี้ บางชนิดทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ โดยพบว่าในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรโกลีน (triolein) กับเอทานอล [33] เรซินที่มีการแลกเปลี่ยนประจุลบ จะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้สูงกว่าเรซินที่มีการแลกเปลี่ยนประจุบวก เนื่องจากมีการดูดซับของแอลกอฮอล์บนเรซินมากกว่าเอสเทอร์ (น้ำมัน) [35]

2.7 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนวัฏภาค

2.7.1 อัตราเร็วในการกวน (agitation)

สำหรับปฏิกิริยาแบบ 2 วัฏภาคนั้น อัตราเร็วในการกวนเป็นปัจจัยสำคัญอย่างหนึ่งที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนวัฏภาคแบบละลายได้ โดยการกวนจะช่วยเพิ่มพื้นที่ระหว่างผิว (interfacial area) ทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น ส่งผลให้สามารถถ่ายโอนสารระหว่างวัฏภาคได้มากขึ้นด้วย ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนวัฏภาคแบบไม่ละลายนั้นอัตราเร็วในการกวนที่สูงขึ้นจะทำให้ชั้นของนิรรัสบางลง ทำให้สารตั้งต้นสามารถแพร่เข้าไปสู่ส่วนที่ว่องไวในเรซินได้ดีขึ้น [38]

2.7.2 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst particle size)

สำหรับปฏิกิริยาของ 1-โบรโมออกเทนกับสารละลายโซเดียมไซยาไนด์โดยใช้ polystyrene-bound benzyltributylphosphonium salt พบว่าขนาดอนุภาค มีผลต่ออัตราของปฏิกิริยา โดยอัตราการเข้าแทนที่ของไซยาไนด์ไอออน จะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของอนุภาคเล็กลง แต่จะเริ่มคงที่ที่ $1/r$ (r คือรัศมีของอนุภาค) มีค่าอยู่ระหว่าง $500 - 1000$ เซนติเมตร⁻¹ เนื่องจากปฏิกิริยาสามารถเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณตำแหน่งกระตุ้น หรือใกล้กับพื้นผิว เพราะฉะนั้นอัตราของปฏิกิริยาจึงขึ้นอยู่กับรัศมีของอนุภาคด้วย ความสามารถที่สารตั้งต้นสามารถแพร่เข้าไปในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของอนุภาค ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวเร่งขนาดใหญ่ ทำให้อัตราการแพร่กระจายของสารตั้งต้นเข้าสู่ส่วนที่ว่องไวเกิดได้เร็วมากขึ้น

2.7.3 ความหนาแน่นของส่วนที่ว่องไวบนเรซิน (active site density in/on the resin)

โดยทั่วไปแล้วการเพิ่มความหนาแน่นของตำแหน่งที่ว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาให้มากขึ้น จะทำให้เพิ่มความว่องไวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นด้วย แต่ถ้าปฏิกิริยานั้นถูกกำหนดโดยการแพร่ของสารตั้งต้น ปริมาณความหนาแน่นของตำแหน่งที่ว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีความสมดุลระหว่างความว่องไวที่มากขึ้น อันเนื่องมาจากปริมาณของตำแหน่งที่ว่องไวที่มากขึ้น หรือความว่องไวที่มากขึ้น อาจมาจากการแพร่ที่สูงขึ้นของสารตั้งต้นที่ไม่มีขั้ว โดยการลดปริมาณความหนาแน่นของตำแหน่งที่ว่องไวลง

2.7.4 อิทธิพลของการเชื่อมขวาง (crosslinking effect)

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อระดับการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น เพราะมีผลต่ออัตราการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่ส่วนที่ว่องไว ในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาลดต่ำลง เนื่องจากการเพิ่มระดับการเชื่อมขวางจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความแข็งเพิ่มมากขึ้น และการบวมตัวในตัวทำละลายน้อยลง ส่งผลให้ลดอัตราการแพร่ของสารตั้งต้นด้วย

2.7.5 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ (amount of catalyst used)

อัตราของปฏิกิริยาขึ้นกับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นในกรณีของการใช้polymer-bound crown ether พบว่าอัตราของปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันเชิงเส้นตรง กับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ แต่อย่างไรก็ตามยังพบว่าสำหรับปฏิกิริยาบางปฏิกิริยาเช่น อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ 1-โบรโมออกเทนกับสารละลายโซเดียมไซยาไนด์จะเป็นฟังก์ชันเชิงเส้นตรงจนถึงประมาณ 0.3 โมลหลังจากนั้นจะเริ่มคงที่

2.7.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ (catalyst degradation and catalyst recycle)

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเรซินเกิดได้ทั้งทางกายภาพและทางเคมี โดยการสลายตัวของเกลือควอเทอนารีแอมโมเนียม จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยเรซินที่มีหมู่ไอเนียม(onium group) มักจะมีระยะเวลาการใช้งานค่อนข้างนาน หรือ ใช้งานซ้ำได้หลายครั้ง ถ้าใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรงเกินขีดจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. 2-เอทิล-1-เฮกซานอล (2-Ethyl-1-hexane; Fluka : purum $\geq 99.0\%$)
2. 4-ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ (4-Vinylbenzyl chloride; Sigma-Aldrich : purum $\geq 99.0\%$)
3. กรดอะซิติก (Acetic acid: commercial grade)
4. อะซิโตน (Acetone: commercial grade)
5. แอมโมเนียมไธโอไซยาเนต (Ammonium thiocyanate; Scharlau: analytical grade)
6. เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; Pan reac sistesis : humidified with $\sim 25\%$ of H_2O)
7. โบรโมฟีนอลบลู (Bromophenol blue)
8. น้ำปราศจากไอออน (Deionize water)
9. น้ำกลั่น (Distilled water)
10. ไดไวนิลเบนซีน (Divinylbezene; Sigma-Aldrich: technical grade)
11. ไดเมทิลฟอร์มามิด (Dimethyl formamide; Sigma-Aldrich: analytical grade)
12. เอทานอล (Ethanol: commercial grade)
13. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid)
14. เฮกซิลไตรบิลทิลฟอสโฟเนียมโบรไมด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์ (Hexyltributylphosphonium bromide on polymer support; Fluka)
15. แมกนีเซียมซัลเฟต (Magnesium sulfate anhydrous; Fluka)
16. เมทานอล (Methanol; Union Intraco Co., Ltd.: commercial grade)
17. *N,N*-ไดเมทิลฟอร์มามิด (*N,N*-Dimethylformamide; Fluka)
18. กรดไนตริก (Nitric acid; LAB-SCAN: analytical grade 70%wt)
19. ก๊าซไนโตรเจน (Nitrogen)

20. น้ำมันปาล์ม (Palm oil; Morakot Industries Co., Ltd : refined palm olein from pericarp)
21. ฟีนอล์ฟธาเลอิน (Phenolphthalein)
22. ฟีนโธอาซีน (Phenothiazine; Fluka)
23. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; Aldrich : 87-89% hydrolyzed M_w 31,000-50,000)
24. ไพริดีน (Pyridine; Ajax Fine Finechem: analytical grade)
25. ซิลเวอร์ไนเตรด (Silver nitrate)
26. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; Merck: analytical grade)
27. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; LAB-SCAN: analytical grade)
28. สไตรีนมอนอเมอร์ (Styrene monomer; Sigma-Aldrich: purum $\geq 99.0\%$)
29. โทลูอีน (Toluene; Carlo erba reagent: 90%)
30. ไตรบิวทิลเมทิลฟอสโฟเนียมคลอไรด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์ (Tributylmethylphosphonium chloride polymer-bound; Fluka)
31. ไตรเฟนิลฟอสฟีน (Triphenylphosphine; Sigma-Aldrich: 98.0%)
32. ไตรออกทิลฟอสฟีน (Trioctylphosphine)

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. ขวดก้นกลม 3 คอ (3-Necked round bottom flask)
2. วาล์ว 3 ทาง (3-ways valve)
3. อะแดปเตอร์ไปกวน (Adapter)
4. ปีกเกอร์ (Beaker)
5. กรวยกรองบุชเนอร์ (Buchner funnel)
6. จุกยาง (Bulb)
7. บิวเรต (Burette)
8. ขาตั้งและคีมหนีบ (Clamp/Clamp holder)
9. อุปกรณ์ควบแน่น (Condenser)
10. ขวดรูปชมพู่พร้อมข้อต่อ (Conical flask with joint)
11. กระบอกตวง (Cylinder)
12. หลอดหยด (Dropper)

13. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask)
14. อะแดปเตอร์ขยาย (Expansion adapter)
15. กระดาษกรอง (Filter paper)
16. คีมหนีบ (Forceps)
17. กรวยแก้ว (Glass funnel)
18. อุปกรณ์ให้อุณหภูมิ (Hot plate)
19. แท่งแม่เหล็กกวน (Magnetic bar)
20. เครื่องกวนสาร (Mechanical stirrer with stirrer)
21. อ่างน้ำมัน (Oil bath)
22. ปิเปต (Pipette)
23. กรวยแยก (Separatory funnel)
24. กรวยแก้วซินเทอร์ (Sintered glass funnel)
25. อุปกรณ์สกัดสารซ็อกซ์เลต (Soxhlet extractor)
26. ที่ปาดสาร (Spatula)
27. ขี้อต่อแยก (Still head)
28. นาฬิกาจับเวลา (Stopper)
29. ขวดแยกสาร (Suction flask)
30. อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)
31. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
32. ตู้อบสุญญากาศพร้อมปั๊ม (Vacuum oven with pump)
33. หลอดขนาดเล็ก (Vial tube)
34. ขวดปริมาตร (Volumetric flask)
35. อะแดปเตอร์ 3 ทาง (3 way adapter)

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

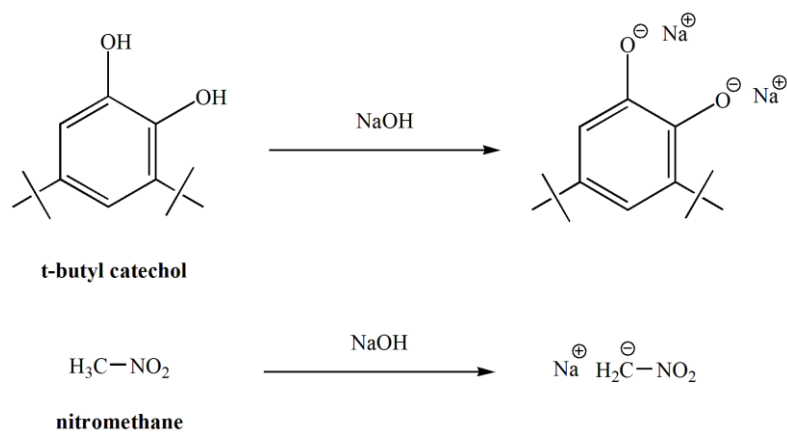
1. เครื่องวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrophotometer; Bruker Optik GmbH: Vertex70, Germany)
2. เครื่องวิเคราะห์สารแบบทำให้เป็นก๊าซ (Gas chromatograph; Shimadzu GC-14B)
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; CamScan: MX-2000, England)
4. เครื่องวิเคราะห์นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Proton nuclear magnetic resonance spectrometer; Bruker: 300 Ultrasheild, Germany)
5. เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermogravimetric analyzer; Perkin Elmer: TGA7HT, USA)

3.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ตัวรองรับ

3.4.1.1 การทำมอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์

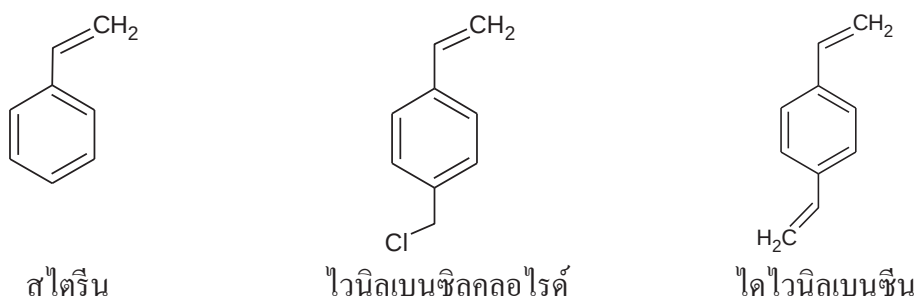
นำสไตรีนมอนอเมอร์มาทำการสกัดแยกเอาตัวยับยั้งปฏิกิริยา *t*-บิวทิลแคทาคอล (*t*-butyl catechol; TBC) และไนโตรมีเทน (nitromethane) ที่อยู่ในมอนอเมอร์ออก โดยใส่มอนอเมอร์ลงในกรวยแยก ตามด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) 50 มิลลิลิตร โซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำการเปลี่ยนรูปตัวยับยั้งดังกล่าวให้อยู่ในรูปของเกลือที่สามารถละลายได้น้ำ และให้สีแดง ซึ่งปฏิกิริยาของการแยกตัวยับยั้งแสดงในรูปที่ 14 เมื่อทำการเขย่าจะเกิดการแยกชั้น โดยจะได้สารละลายชั้นน้ำสีแดง และสารละลายเหลืองใสของชั้นมอนอเมอร์ ทำการแยกส่วนของสารละลายชั้นน้ำที่เป็นสีแดงออกไป แล้วล้างต่อด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) อีก 50 มิลลิลิตร จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมีสภาพเป็นกลาง และได้สารละลายใสของชั้นมอนอเมอร์ แล้วทำให้แห้งด้วยการใส่แมกนีเซียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ (magnesium sulfate anhydrous) ซึ่งจะทำหน้าที่ดึงน้ำออกจากสารละลาย กวนทิ้งไว้เป็นเวลา 1 คืนโดยเติมฟิโนโซอาซีนเป็นตัวยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งที่สามารถแยกออกได้ง่าย จากนั้นกรองเอาส่วนที่เป็นของแข็งออก แล้วนำมอนอเมอร์ที่ได้มากลั่นภายใต้ความดันต่ำที่ 30 องศาเซลเซียส จะได้ของเหลวใสและเก็บไว้ในตู้เย็น (4 องศาเซลเซียส) ปิดปากอย่างมิดชิด สำหรับไดไวนิลเบนซีนมอนอเมอร์และไวนิลเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์ก็นำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีเดียวกัน



รูปที่ 14 ปฏิกริยาการสกัดด้วยขี้ผึ้ง *t*-บิวทิลแคทาคอล (*t*-butyl catechol; TBC) และไนโตรมีเทน (nitromethane) ออกจากมอนอเมอร์



รูปที่ 15 แสดงการสกัดด้วยขี้ผึ้งการเกิดปฏิกริยาออกจากมอนอเมอร์



รูปที่ 16 โครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์สไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ และไดไวนิลเบนซีน

3.4.1.2 การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์เพื่อใช้เป็นตัวรองรับ

ทำการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของสไตรีนและไวนิลเบนซิลคลอไรด์เชื่อมขวางโดยใช้ไดไวนิลเบนซี เพื่อใช้เป็นตัวรองรับ โดยเริ่มจากการใส่น้ำกลั่นปริมาตร 150 มิลลิลิตร และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลงใน reactor ขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วทำการกวนให้ละลายที่อุณหภูมิ 72 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เติมเมทิลีนบลู (methylene blue) ลงไป 0.5 มิลลิลิตร เพื่อทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ ต่อมาทำการชั่งเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide) ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ และใส่ลงในบีกเกอร์ขนาดเล็ก แล้วใส่สไตรีนมอนอเมอร์ลงไปทำการกวนจนเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ละลายหมด แล้วจึงใส่ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ และไดไวนิลเบนซีนลงไปผสม โดยอัตราส่วนโดยโมลของมอนอเมอร์ทั้งสามชนิดเป็นไปตามตารางที่ 1

ตารางที่ 1 อัตราส่วนโดยโมลของมอนอเมอร์ทั้งสามชนิดในโคพอลิเมอร์

No	Molar ratio ST : VBC: DVB	Crosslink density (% mol)
1	74 : 24 : 2	2
2	48 : 50 : 2	2
3	28 : 70 : 2	2
4	72 : 24 : 4	4
5	46 : 50 : 4	4
6	26 : 70 : 4	4
7	70 : 24 : 8	8
8	44 : 50 : 8	8
9	24 : 70 : 8	8

จากนั้นเติม 2-Ethyl-1-hexanol ลงไปปริมาณ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ลงในบีกเกอร์ของสารผสม นำสารผสมไปเทลงใน reactor เพื่อทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันที่อุณหภูมิ 72 องศาเซลเซียส กวนด้วยเครื่องกวนสาร (mechanical stirrer) ซึ่งต่อเข้ากับ reactor ผ่านอะแดปเตอร์ของใบกวน โดยใช้ความเร็วรอบ 1200 rpm เป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยที่มีการต่ออุปกรณ์ควบแน่นอยู่ด้วย แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิ

เป็น 95 องศาเซลเซียส ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดการทำปฏิกิริยาแล้วจึงกรองแยกโคพอลิเมอร์ออกมาล้างด้วยเมทานอล น้ำเปล่าและเมทานอลซ้ำอีกรอบ แล้วนำโคพอลิเมอร์คลอโรเมทิลเลเทพอลิสไตรีนแบบมีร่างแห (cross-linked chloromethylated polystyrene; cross-linked CMPS) ที่ได้มาทำการสกัดร้อนที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียสด้วยโทลูอีนผ่านกระบวนการ soxhlet extraction เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำโคพอลิเมอร์ที่ได้ ล้างด้วยอะซิโตนแล้วนำไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อโคพอลิเมอร์แห้งเรียบร้อยแล้วบันทึก น้ำหนัก, ร้อยละผลผลิต แล้วจึงนำไปคัดแยกขนาดด้วย test sieve และเลือกเก็บอนุภาคที่มีขนาดอยู่ในช่วง 100 - 200 mesh เพื่อใช้โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์เป็นตัวรองรับในการทดลองต่อไป ทั้งนี้ได้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และหาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และไทเทรตหาปริมาณหมู่คลอไรด์ไอออนต่อ 1 กรัมของโคพอลิเมอร์ด้วยวิธีคัดแปลงของโวลาร์ต

3.1.1.3 การหาปริมาณคลอไรด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์โดยวิธีคัดแปลงของโวลาร์ต

นำ cross-linked CMPS 0.2 กรัมมาทำปฏิกิริยากับไพรีดีน 5 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็น นำสารละลายที่ได้ไปเติมสารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จำนวน 25 มิลลิลิตรและกรดไนตริกเข้มข้น 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จำนวน 5 มิลลิลิตร กวนทิ้งไว้ 30 นาที จากนั้นเปิดสารละลายซิลเวอร์-ไนเตรตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จำนวน 8 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย แล้วทำการกรองแยกตะกอนของซิลเวอร์คลอไรด์ และโคพอลิเมอร์ออก หยดอินดิเคเตอร์เฟอริกอลัม (แอมโมเนียมเฟอร์ริกซัลเฟต 10 กรัมในกรดไนตริกความเข้มข้น 6 โมลาร์ 100 มิลลิลิตร) จำนวน 5 หยดลงในสารที่กรองได้ ทำการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียมไทโอไซยาเนต ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ จนสารละลายเปลี่ยนจากใส เป็นสีน้ำตาลแดงอย่างถาวร นำปริมาตรที่ได้มาลบกับค่าที่ได้จาก blank test แล้วจึงคำนวณหาปริมาณหมู่คลอไรด์ในโคพอลิเมอร์ การหา blank test ใช้วิธีการตามที่กำลังกล่าวมาข้างต้นโดยไม่มีการใส่ cross-linked CMPS

3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชัน

3.4.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Triphenylphosphonium chloride on polymer support ;TPP cross-linked CMPS ผ่านปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชัน

ในเบื้องต้นมีการทดลองหาตัวทำละลายที่เหมาะสม ในการทำปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชันโดยมีสภาวะต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2 สำหรับวิธีการที่เลือกใช้ คือใส่ตัว CMPS 5.00 กรัม ลงในขวดก้นกลมสามคอขนาด 250 มิลลิลิตร เติมโทลูอีนลงไป 60 มิลลิลิตร กวนทิ้งไว้ 3 วัน จากนั้นเติม ไตรเฟนิลฟอสฟีน (triphenylphosphine) ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างปริมาณคลอไรด์ในตัวรองรับต่อไตรเฟนิลฟอสฟีนเป็น 1 : 6 ทำการกวนที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 3 วัน จากนั้นลดอุณหภูมิเป็น 60 องศาเซลเซียส แล้วจึงเติมเมทานอลปริมาณ 1 มิลลิลิตรในครั้งแรก และเติมเมทานอลอีก 2 มิลลิลิตรทุกๆสองชั่วโมงจำนวนหกครั้ง ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปอีก 6 วัน แล้วจึงทำการกรองและล้าง TPP cross-linked CMPS ด้วยเมทานอล น้ำกลั่น เมทานอล ทำให้แห้งโดยอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทั้งนี้ได้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และหาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์ไอออนต่อ 1 กรัมของโคพอลิเมอร์ด้วยวิธีคัดแปลงของโวลาร์ด

ตารางที่ 2 การทำปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชันในตัวทำละลายต่างๆ

No	Solvent	Quaternization Condition
1	Toluene	90°C (70 h)
2	Dimethyl formamide	90°C (70 h),
3	Toluene + Methanol(4:1)	90°C(35 h)/60°C(35 h)
4	Toluene + Methanol(8:1)	90°C(35 h)/60°C(35 h)
5	Toluene + Ethanol(8:1)	90°C(35 h)/60°C(35 h)

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา trioctylphosphonium chloride on polymer support ; TOP cross-linked CMPS นั้นใช้วิธีการเดียวกันที่กล่าวมาข้างต้น แต่ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่า โดยในขั้นตอนของ TPP cross-linked CMPS ที่ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไป 6 วัน สำหรับ TOP cross-linked CMPS จะใช้เวลา 10 วัน

3.4.2.2 การหาปริมาณคลอไรด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีดัดแปลงของโวลาร์ด

การไทเทรตด้วยเทคนิคของโวลาร์ด เพื่อหาปริมาณสัดส่วนของคลอไรด์ไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS ที่ได้จากการทำควอเทอร์ไนเซชัน (quarternization) ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน ด้วยวิธีการดังนี้ ชั่ง TPP cross-linked CMPS 0.2 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ แล้วเติมไดเมทิลฟอร์มามายด์ (dimethyl formamide) จำนวน 4 มิลลิลิตร ลงไป ตั้งทิ้งไว้ให้บวมตัวเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมกรดไนตริกเข้มข้น จำนวน 4 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ แล้วปล่อยให้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง จากนั้นเจือจางด้วยน้ำกลั่นจำนวน 100 มิลลิลิตร ต่อมามีเปิดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จำนวน 8 มิลลิลิตร ใส่ลงในสารละลายที่ได้ ทำการกรองแยก TPP cross-linked CMPS และตะกอนซิลเวอร์คลอไรด์ ออกจากสารละลาย แล้วจึงหยดอินดิเคเตอร์เฟอริกอลัมจำนวน 5 หยดลงในสารที่กรองได้ ทำการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียมไทโอไซยาเนตความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ จนสารละลายเปลี่ยนจากใสเป็นสีน้ำตาลแดงอย่างถาวร นำปริมาตรที่ได้มาลบกับค่าที่ได้จาก blank test แล้วจึงคำนวณหาปริมาณคลอไรด์ไอออนในโคพอลิเมอร์ การหา blank test ใช้วิธีการตามที่กล่าวมาข้างต้นโดยไม่มีการใส่ TPP cross-linked CMPS

3.4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy ; FT-IR

โคพอลิเมอร์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ จะถูกนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ เพื่อหาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง fourier transform infrared spectrophotometer (Bruker Optik GmbH: Vertex70, Germany) โดยขั้นแรกจะทำการเตรียมชิ้นงานทดสอบ โดยใช้วิธีการบดผสมพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ กับผง KBr แล้วนำไปทดสอบโดยใช้เทคนิค transparent mode ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 400-4000 cm^{-1}

3.4.4 การทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ตัวรองรับ

โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จะถูกนำมาทดสอบความเสถียรทางความร้อนเพื่อหาอุณหภูมิการสลายตัว ด้วยเครื่อง thermogravimetric analyzer (Perkin Elmer: TGA7HT, USA) ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 25 – 800 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

3.4.5 การสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน

ในการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลในงานวิจัยนี้ จะทำการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม กับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน ขั้นตอนการสังเคราะห์เริ่มจากอุ่นน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิ 100 - 150 องศาเซลเซียสเพื่อไล่น้ำเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลงจนเหลือ 60 องศาเซลเซียส แล้วชั่งน้ำมันปาล์ม 30 กรัมใส่ลงในขวดก้นกลม ขนาด 250 มิลลิลิตร และให้อุณหภูมิตามต้องการ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปนั้น คิดเป็นอัตราส่วน 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันที่ใช้ ทำการกวนสารในปฏิกิริยาด้วยแท่งแม่เหล็ก รูปไข่ โดยมีความเร็วในการกวน 650 rpm เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันที่ใช้ ไปทำปฏิกิริยากับเมทานอล แล้วทำการอุ่นสารละลายโซเดียมเมทอกไซด์ เพื่อไม่ให้อุณหภูมิในระหว่างทำปฏิกิริยาลดลงขณะเติมสารละลายนี้ แล้วจึงเติมสารละลายที่ได้ลงไปนั้นน้ำมันปาล์มที่เตรียมไว้ และปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนด เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงทำการเก็บสารจาก reactor โดยกรองตัวเร่งปฏิกิริยาออก นำสารผสมที่ได้ใส่ในกรวยแยก ปล่อยให้เกิดการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซล และกลีเซอรอลในกรวยแยก จากนั้นทำการไขเอากลีเซอรอลทิ้งไป และทำการล้างน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ด้วยน้ำอุ่นหลายๆ ครั้ง จนกระทั่งน้ำล้างใสและเป็นกลาง แล้วจึงนำน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดน้ำและเมทานอลที่เหลืออยู่ออกไป ปล่อยให้เย็นแล้วนำไปชั่งน้ำหนัก และเก็บไว้ในภาชนะที่สะอาดและปิดมิดชิด และทำการวัดหาค่า % fatty acid methyl ester; %FAME โดยใช้เครื่อง gas chromatograph จากนั้นคำนวณหา % yield ดังสมการที่ 3

$$MW_{oil} = 3 \times \sum_i (MW_i \times \%m_i) + 38 \quad \dots\dots\dots \text{สมการที่ 1}$$

$$MW_{ester} = \sum_i (MW_i \times \%m_i) + 14 \quad \dots\dots\dots \text{สมการที่ 2}$$

$$\%yield = \frac{m_{ester}}{3 \times \frac{m_{oil}}{MW_{oil}} \times MW_{ester}} \quad \dots\dots\dots \text{สมการที่ 3}$$

MW_i = น้ำหนักโมเลกุลของ fatty acid i ในน้ำมันปาล์ม

MW_{Ester} = น้ำหนักโมเลกุลของ fatty acid ester

MW_{oil} = น้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันปาล์ม

$\% m_i$ = เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ fatty acid i ในน้ำมันปาล์ม

m_{ester} = น้ำหนักของเอสเทอร์ที่ชั่งได้ (g)

m_{oil} = น้ำหนักของน้ำมันปาล์มที่ใช้ (g)

ตารางที่ 3 สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทดลอง เพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ

NO	Palm oil (g)	Type of cat.	ST : VBC: DVB	Quantity of cat. (g)	NaOH (%wt oil)	Molar ratio Oil : methanol	Reaction time (min)	Reaction temperature (°C)
1.การทดลองเพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา								
1	30.0	-	-	-	0.5	1 : 10	180	60
2	30.0	TPP cross-linked CMPS	26 : 70 : 4	1.2	0.5	1 : 10	180	60
3	30.0	TPP cross-linked CMPS	26 : 70 : 4	1.2	0.5	1 : 5	10	60
4	30.0	TPP cross-linked CMPS	26 : 70 : 4	1.2	0.5	1 : 5	20	60
5	30.0	TPP cross-linked CMPS	26 : 70 : 4	1.2	0.5	1 : 5	30	60
6	30.0	-	-	-	0.5	1 : 5	10	60
7	30.0	-	-	-	0.5	1 : 5	20	60
8	30.0	-	-	-	0.5	1 : 5	30	60

ตารางที่ 3 (ต่อ) สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทดลอง เพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ

NO	Palm oil (g)	Type of cat.	ST : VBC: DVB	Quantity of cat. (g)	NaOH (%wt oil)	Molar ratio Oil : methanol	Reaction time (min)	Reaction temperature (°C)
2.ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิดคลอไรด์ และได้ไวนิลเบนซีน								
9	30.0	TPP cross-linked CMPS	74 : 24 : 2	1.2	0.5	1:5	120	60
10	30.0	TPP cross-linked CMPS	48 : 50 : 2	1.2	0.5	1:5	120	60
11	30.0	TPP cross-linked CMPS	28 : 70 : 2	1.2	0.5	1:5	120	60
12	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:5	120	60
13	30.0	TPP cross-linked CMPS	46 : 50 : 4	1.2	0.5	1:5	120	60
14	30.0	TPP cross-linked CMPS	26 : 70 : 4	1.2	0.5	1:5	120	60
15	30.0	TPP cross-linked CMPS	70 : 24 : 8	1.2	0.5	1:5	120	60
16	30.0	TPP cross-linked CMPS	74 : 24 : 2	1.2	0.5	1:5	120	60
17	30.0	TPP cross-linked CMPS	48 : 50 : 2	1.2	0.5	1:5	120	60

ตารางที่ 3 (ต่อ) สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทดลอง เพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ

NO	Palm oil (g)	Type of cat.	ST : VBC: DVB	Quantity of cat. (g)	NaOH (%wt oil)	Molar ratio Oil : methanol	Reaction time (min)	Reaction temperature (°C)
----	-----------------	--------------	---------------	-------------------------	-------------------	-------------------------------	---------------------------	---------------------------------

3.ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ

18	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:5	120	40
19	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:5	120	50
20	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:5	120	60

4.ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล

20	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:5	120	60
21	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:10	120	60
22	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:15	120	60
23	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:20	120	60

ตารางที่ 3 (ต่อ) สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทดลอง เพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ

NO	Palm oil (g)	Type of cat.	ST : VBC: DVB	Quantity of cat. (g)	NaOH (%wt oil)	Molar ratio Oil : methanol	Reaction time (min)	Reaction temperature(°C)
5.ศึกษาอิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยา								
24	30.0	-	-	-	0.5	1:20	15	60
25	30.0	-	-	-	0.5	1:20	30	60
26	30.0	-	-	-	0.5	1:20	60	60
27	30.0	-	-	-	0.5	1:20	120	60
28	30.0	-	-	-	0.5	1:20	180	60
29	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:20	15	60
30	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:20	30	60
31	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:20	60	60
32	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:20	120	60
33	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:20	180	60
34	30.0	-	-	-	0.5	1 : 10	15	60
35	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1 : 10	15	60

ตารางที่ 3 (ต่อ) สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทดลอง เพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ

NO	Palm oil (g)	Type of cat.	ST : VBC: DVB	Quantity of cat. (g)	NaOH (%wt oil)	Molar ratio Oil : methanol	Reaction time (min)	Reaction temperature (°C)
6.ศึกษาผลของชนิดของสารไตรฟอสฟีนในตัวเร่งปฏิกิริยา								
23	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:20	120	60
36	30.0	TOP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:20	120	60
37	30.0	TBMP cross-linked CMPS	NA:NA:1	1.2	0.5	1:20	120	60
38	30.0	HTBP cross-linked CMPS	NA:NA:2	1.2	0.5	1:20	120	60
7.ศึกษาผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำ								
39	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:20	120	60
40	30.0	Regenerated catalyst	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:20	120	60
41	30.0	Used 1 catalyst	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:20	120	60
42	30.0	Used 2 catalyst	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:20	120	60
43	30.0	Used 3 catalyst	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1:20	120	60

ตารางที่ 3 (ต่อ) สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทดลอง เพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ

NO	Palm oil (g)	Type of cat.	ST : VBC: DVB	Quantity of cat. (g)	NaOH (%wt oil)	Molar ratio Oil : methanol	Reaction time (min)	Reaction temperature (°C)
8.ศึกษาผลของการขยายขนาดการทำปฏิกิริยา								
35	30.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	1.2	0.5	1 : 10	15	60
44	90.0	TPP cross-linked CMPS	72 : 24 : 4	3.6	0.5	1 : 10	15	60

3.4.6 การวิเคราะห์หาปริมาณ % fatty acid methyl ester ; %FAME

ในการวิเคราะห์หาปริมาณ %FAME ในน้ำมันไบโอดีเซลนั้นจะใช้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas chromatography ; GC ตามมาตรฐาน EN14103 โดยใช้เครื่อง gas chromatograph รุ่น shimadzu GC-14B และใช้ Methyl heptadecanoate เป็นสารมาตรฐาน ในการทดสอบจะใช้สภาวะดังตารางที่ 4 โดยการเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดสอบจะใช้ตัวอย่างปริมาณ 0.05 กรัมและใช้สารมาตรฐานปริมาณ 0.03 กรัม โดยมี *n*-heptane เป็นตัวทำละลาย

การวิเคราะห์หาปริมาณ % FAME นั้นจะใช้ข้อมูลที่ได้จาก chromatogram มาใช้ในการคำนวณดังสมการที่ 4

$$\%FAME = \frac{\text{Area}_{\text{sample}}}{\text{Weight}_{\text{sample}}} \times \frac{\text{Weight}_{\text{standard}}}{\text{Area}_{\text{standard}}} \times 100 \quad \text{สมการที่.....4}$$

ตารางที่ 4 แสดงสภาวะที่ใช้ในการทดสอบ GC

Carrier gas	He 125 kPa , 1.5 ml/min
Make up gas	20 kPa
H₂	60 kPa
Air	20 kPa
Column	DB-wax length 30 m, diameter 0.32 mm., film 0.25 µm
Temp. limit	20 °C - 250 °C
Initial temp.	180 °C
Initial time	8 min
Progress rate	10 °C/min
Final temp.	200 °C
Final time	5 min
Stop time	15 min

3.4.7 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

หลังจากทำการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลแล้ว ทำการกรองเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาล้างด้วยอะซีโตน น้ำกลั่นและเมทานอล แล้วทำการสกัดด้วยอะซีโตนร้อนผ่านกระบวนการ soxhlet extraction เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำมันไบโอดีเซลและกลีเซอรอลที่ติดอยู่ออก แล้วจึงทำให้แห้งโดยอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สำหรับการฟื้นฟูสภาพทำได้โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายผสมระหว่างอะซีโตน, น้ำ, และโซเดียมคลอไรด์เป็นเวลา 1 คืน จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใส่ในคอลัมน์แล้วผ่านสารละลายผสมที่เตรียมไว้ลงไปอย่างช้าๆ 5 ครั้ง จากนั้นทำการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้งจนน้ำล้างไม่มีคลอไรด์เหลืออยู่ ซึ่งทดสอบโดยการหยดลงในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตจะไม่มีตะกอนขาวเกิดขึ้น จากนั้นทำการล้างด้วยอะซีโตน แล้วจึงนำไปทำให้แห้งโดยอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทำการไทเทรตเพื่อหาปริมาณคลอไรด์โดยใช้วิธีคัดแปลงของโวลาร์ดต่อไป

3.4.8 การหาปริมาณเบสและสบู่ที่เหลืออยู่ในสารผลิตภัณฑ์ซึ่งได้จากการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

การไทเทรตหาปริมาณของสบู่และเบสในสารตัวอย่าง เช่น กลีเซอรอล เอสเทอร์และเมทิลเอสเทอร์ที่ผ่านการล้างแล้ว เป็นต้น โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และอินดิเคเตอร์ 2 ชนิด คือ ฟีนอล์ฟธาเลิน (phenolphthalein) และโบรโมฟีนอลบลู (bromophenol blue) ซึ่งขั้นตอนแรก สารละลายกรดไฮโดรคลอริกจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกลางโดยสังเกตจากการเปลี่ยนสีของฟีนอล์ฟธาเลิน และเมื่อไทเทรตต่อสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ซึ่งเป็นกรดเข้มข้นก็จะแยกโมเลกุลสบู่ออกเป็นเกลือและกรดไขมันอิสระ ในช่วง pH ประมาณ 4.6 สังเกตได้จากการเปลี่ยนสีของโบรโมฟีนอลบลู

ขั้นตอนการวิเคราะห์

1. ละลายสารตัวอย่างใน 100 มิลลิลิตร ของอะซีโตน 2 เปอร์เซ็นต์ ในน้ำ ปริมาณสารตัวอย่างขึ้นอยู่กับปริมาณสบู่ในสารตัวอย่าง เช่น กลีเซอรอลดิบ (crude glycerol) ใช้ 0.5 กรัม เมทิลเอสเทอร์ที่ยังไม่ล้าง 5 กรัม และเมทิลเอสเทอร์ที่ล้างแล้ว 100 กรัม
2. เติมฟีนอล์ฟธาเลิน (1 เปอร์เซ็นต์ ในไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์) จำนวน 2 มิลลิลิตร
3. ไทเทรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร จนกระทั่งฟีนอล์ฟธาเลินเปลี่ยนสี (จากสีแดงเป็นใสไม่มีสี) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลืออยู่ในสารละลายเป็นกลางแล้ว บันทึกปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในที่นี้ให้เป็น “A”

4. เติมโบรโมฟินอลบลู (0.4 เปอร์เซ็นต์ ในน้ำ) จำนวน 1 มิลลิลิตร ซึ่งจะเปลี่ยนสีที่ pH เท่ากับ 4.5

5. ไทเทรตต่อจนกระทั่งโบรโมฟินอลบลูเปลี่ยนสี (จากสีน้ำเงินเป็นสีเหลือง) บันทึกปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ ในที่นี้ให้เป็น “B”

การคำนวณ

1. ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารตัวอย่าง สามารถคำนวณได้จากสูตร

$$C = \frac{A \times 0.01 \times MW \times 1000}{W}$$

เมื่อ C = ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารตัวอย่าง (ppm)

A = ปริมาณของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)

MW = มวลโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์
40.0 กรัมต่อโมล

W = น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)

2. ปริมาณของสบู่ในสารตัวอย่าง สามารถคำนวณได้จากสูตร

$$S = \frac{B \times 0.01 \times MW \times 1000}{W}$$

เมื่อ S = ปริมาณของสบู่ในสารตัวอย่าง (ppm)

B = ปริมาณของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)

MW = มวลโมเลกุลของสบู่มีค่าประมาณ 305.5 กรัมต่อโมล

W = น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)

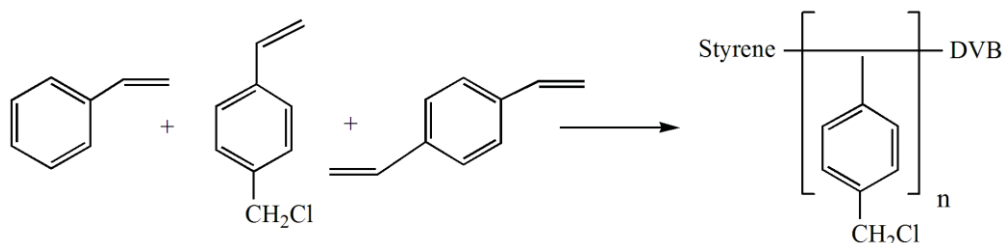
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

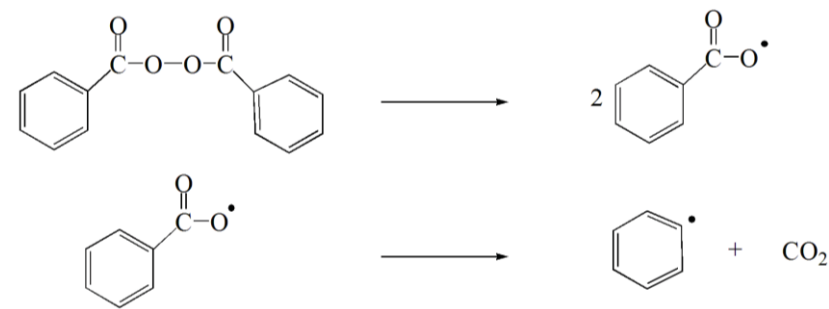
4.1.1 การสังเคราะห์ตัวรองรับผ่านปฏิกิริยาเทอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน

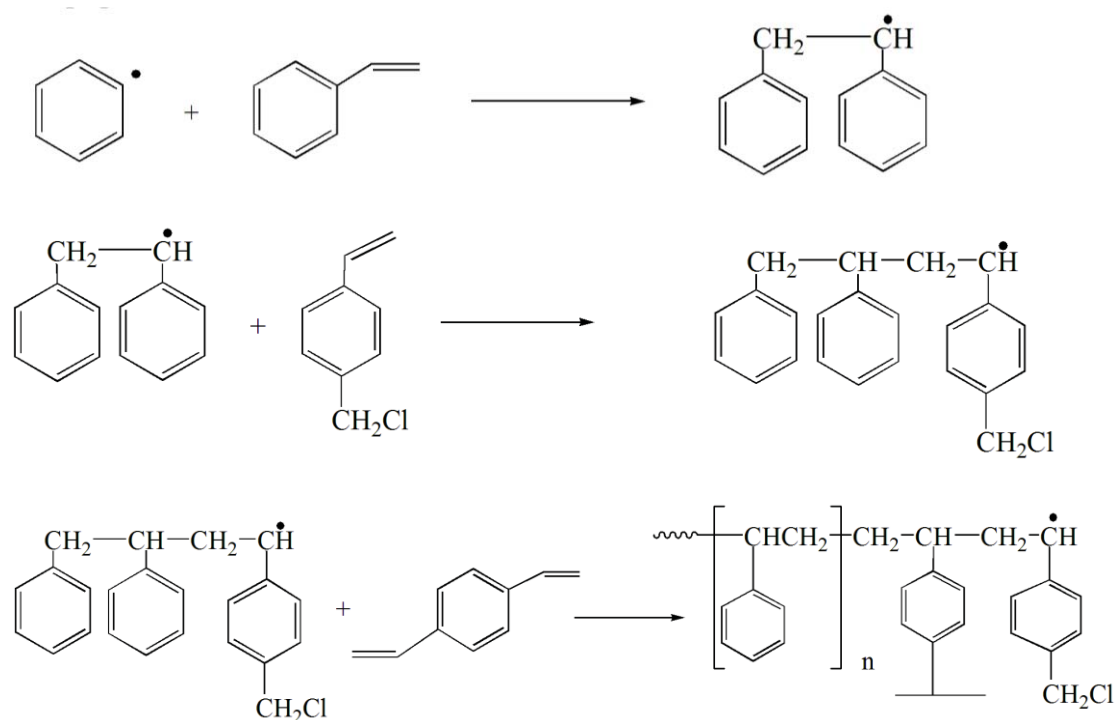
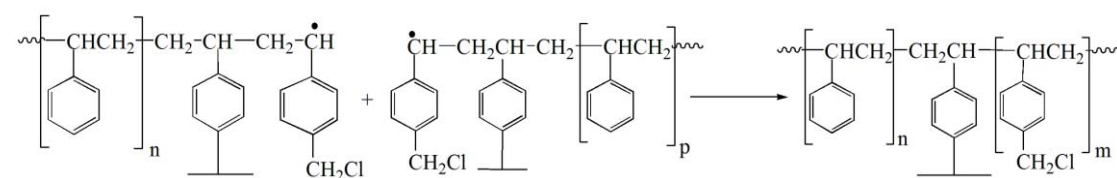
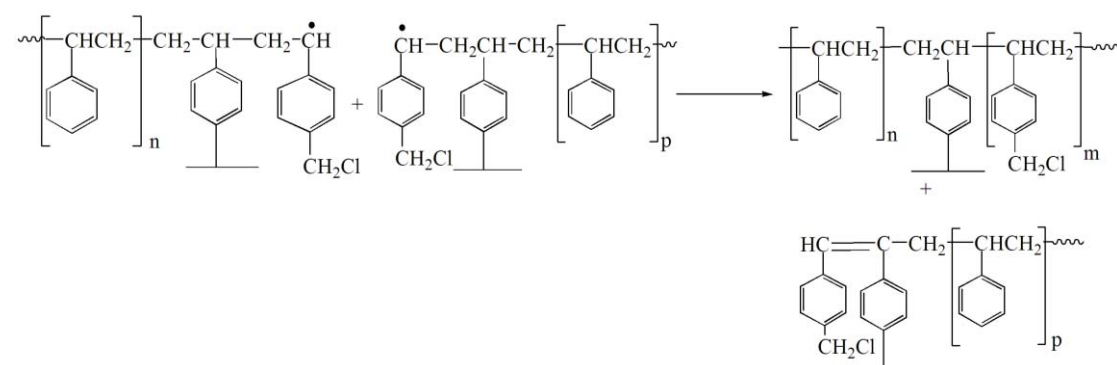
การสังเคราะห์ตัวรองรับ คือ คลอโรเมทิลเลตพอลิสไตรีนแบบเชื่อมขวาง (cross-linked chloromethylated polystyrene; cross-linked CMPS) สามารถทำผ่านปฏิกิริยาเทอร์พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอยระหว่างสไตรีนมอนอเมอร์และไวนิลเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์ โดยมีไดไวนิลเบนซีนมอนอเมอร์เป็นสารเชื่อมขวาง (crosslinking agent) และใช้เบนโซิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารเพิ่มเสถียรภาพ (stabilizer) และใช้ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล เป็นสารสร้างรูพรุน (porogen) โดยปฏิกิริยาการเกิดเทอร์พอลิเมอร์แสดงดังรูปที่ 17 และกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 18



รูปที่ 17 ปฏิกิริยาเทอร์พอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ และไดไวนิลเบนซีน

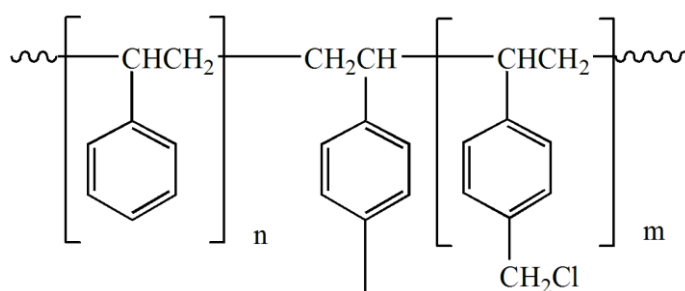
Initiation



Propagation**Termination****Coupling****Disproportionation**

รูปที่ 18 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเทอร์พอลิเมอไรเซชันระหว่างสไตรีนไวนิลเบนซิลคลอไรด์และไวนิลเบนซีน

ตัวรองรับ cross-linked CMPS ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว มีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 19 และปริมาณผลผลิต (yield) ของการสังเคราะห์ cross-linked CMPS ในงานวิจัยนี้แสดงในตารางที่ 5



รูปที่ 19 โครงสร้างทางเคมีของตัวรองรับ cross-linked CMPS

ตารางที่ 5 ร้อยละผลผลิตของตัวรองรับ cross-linked CMPS ที่สังเคราะห์ได้

No	Molar ratio ST :VBC: DVB	Polymerization yield (%)
1	74 : 24 : 2	65.0
2	48 : 50 : 2	78.5
3	28 : 70 : 2	64.1
4	72 : 24 : 4	72.2
5	46 : 50 : 4	83.0
6	26 : 70 : 4	67.5
7	70 : 24 : 8	88.1
8	44 : 50 : 8	61.5
9	24 : 70 : 8	64.6

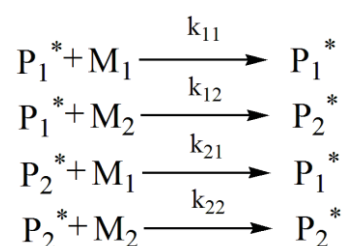
จากการทดลองพบว่าการสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของไวนิลเบนซิลคลอไรด์เป็นร้อยละ 70 จะสังเคราะห์ได้ยาก และให้ร้อยละผลผลิตน้อยกว่าที่อัตราส่วนอื่นๆ สาเหตุอาจเนื่องมาจากค่าสัดส่วนความว่องไวในการทำปฏิกิริยา(reactivity ratio) ระหว่างสไตรีนมอนอเมอร์

กับไวนิลเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์ดังแสดงในตารางที่ 6 [41,42] โดยมีรายละเอียดการคำนวณค่าสัดส่วนความว่องไวในการทำปฏิกิริยา (reactivity ratio; r) ดังสมการในรูปที่ 20

ตารางที่ 6 ค่าสัดส่วนความว่องไวในการทำปฏิกิริยาระหว่างสไตรีนมอนอเมอร์กับไวนิลเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์ [41,42]

M_1	M_2	r_1	r_2
ST	VBC	2.00	0.14
ST	DVB	0.65	0.60

จากตารางจะเห็นว่าสไตรีนมอนอเมอร์จะทำปฏิกิริยากับสไตรีนมอนอเมอร์ด้วยตัวเองได้ง่ายกว่ากับไวนิลเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์ ในขณะที่ไวนิลเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์จะทำปฏิกิริยากับสไตรีนมอนอเมอร์ได้ง่ายกว่า ตัวเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์ด้วยตัวเอง



เมื่อ k_{ij} เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยาระหว่าง radical i และมอนอเมอร์ j , P_i^* เป็น radical และมอนอเมอร์ i และ M_j เป็นและมอนอเมอร์ j

รูปที่ 20 สมการการคำนวณค่าสัดส่วนความว่องไวในการทำปฏิกิริยา (reactivity ratio)

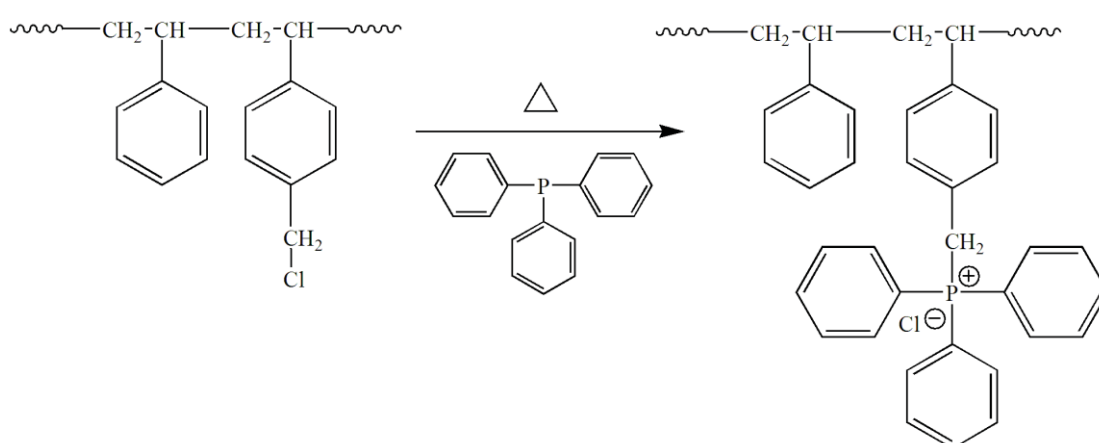
จากเหตุผลดังกล่าวทำให้ในกรณีที่หมู่ปลายสายโซ่เป็นสไตรีน จะเกิดปฏิกิริยาได้ยากกว่าปกติ เพราะปริมาณสไตรีนมอนอเมอร์มีน้อย ทำให้ได้สายโซ่โคพอลิเมอร์สั้นๆ ในทางกลับกันถ้าหมู่ปลายสายโซ่เป็นไวนิลเบนซิลคลอไรด์ ก็จะทำปฏิกิริยาเหมือนกัน เนื่องจากไวนิลเบนซิลคลอไรด์ชอบทำกับสไตรีนมากกว่า และในระบบมีปริมาณสไตรีนมอนอเมอร์น้อย ทำให้ได้สายโซ่สั้นๆ เช่นกัน ทำให้เหลือมอนอเมอร์อยู่ในระบบมากซึ่งถูกสกัดออกด้วยโทลูอี้นร้อนผ่านกระบวนการสกัดซ็อกส์เล็ท ทำให้พอลิสไตรีนพอลิไวนิลเบนซิลคลอไรด์ที่อาจเกิดขึ้น

รวมถึงเบนโซิลเพอร์ออกไซด์ และ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่เหลืออยู่ละลายออกไปในโทลูอีน ทำให้เหลือเพียง cross-linked CMPS เท่านั้น [36]

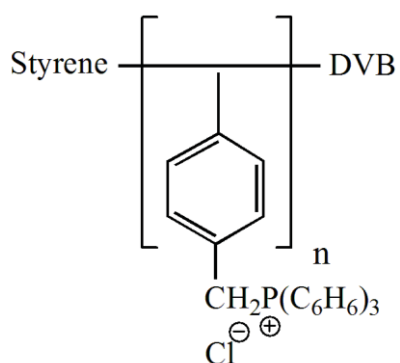
ในขณะที่การใช้อัตราส่วนโดยโมลของสไตรีนมอนอเมอร์ร้อยละ 74 ก็ให้ร้อยละ ผลผลิตน้อยเช่นเดียวกัน อาจเนื่องมาจากการที่มีปริมาณของสไตรีนมอนอเมอร์มาก ทำให้มีโอกาสเกิดโฮโมพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีนได้มากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งเป็นเหตุผลจากค่าสัดส่วนความว่องไวในการทำปฏิกิริยา (r_1) ที่สไตรีนมอนอเมอร์ชอบทำกับสไตรีนมอนอเมอร์ด้วยกันเองมากกว่านั่นเอง

4.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาควอเตอร์ในเซชัน

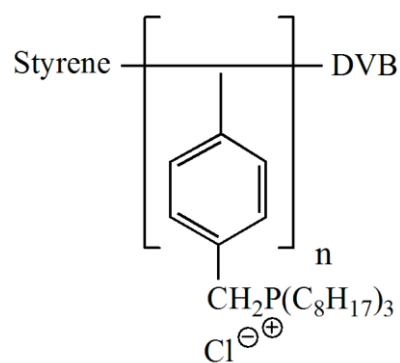
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยนำตัวรองรับที่สังเคราะห์ได้มาทำปฏิกิริยาควอเตอร์ในเซชันกับสารประกอบไตรฟอสฟิน เพื่อให้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน เกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนวัฏภาคที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ (polymer supported phase transfer catalyst; PTC) โดยต้องทำให้ cross-linked CMPS บวมตัว (swelling) ในตัวทำละลายให้มากที่สุด ซึ่งทำได้โดยใช้เวลาในการแช่พอลิเมอร์ในตัวทำละลายนาน และใช้ตัวทำละลายผสมเพื่อให้สภาพขั้วของตัวทำละลายใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ การบวมตัวจะดีขึ้น เมื่อสายโซ่มีการบวมตัวสารประกอบไตรฟอสฟินจะเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ทั่วถึงง่ายขึ้น โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเกิดผ่านกลไกปฏิกิริยาแบบ S_N2 (Substitution, Nucleophilic, Bimolecular) ดังแสดงในรูปที่ 21 และโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้แสดงในรูปที่ 22 และมีปริมาณผลผลิตดังแสดงในตารางที่ 7



รูปที่ 21 ปฏิกิริยาควอเตอร์ในเซชันระหว่างตัวรองรับพอลิเมอร์กับสารประกอบไตรฟอสฟิน



**Quaternized triphenylphosphonium chloride
on polymer (TPP cross-linked CMPS)**



**Quaternized trioctylphosphonium chloride
on polymer (TOP cross-linked CMPS)**

รูปที่ 22 โครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 7 ร้อยละผลผลิตของปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชันและระดับของการทำปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชันสังเคราะห์ที่ได้

No	Molar ratio ST : VBC : DVB	Quaternization yield (%)	Quaternization (%)
1	74 : 24 : 2	76.2	82.0
2	48 : 50 : 2	88.0	84.7
3	28 : 70 : 2	80.9	83.4
4	72 : 24 : 4	78.0	87.4
5	46 : 50 : 4	76.5	99.4
6	26 : 70 : 4	80.7	85.5
7	70 : 24 : 8	75.8	77.8
8	44 : 50 : 8	78.7	85.3
9	24 : 70 : 8	65.9	64.3

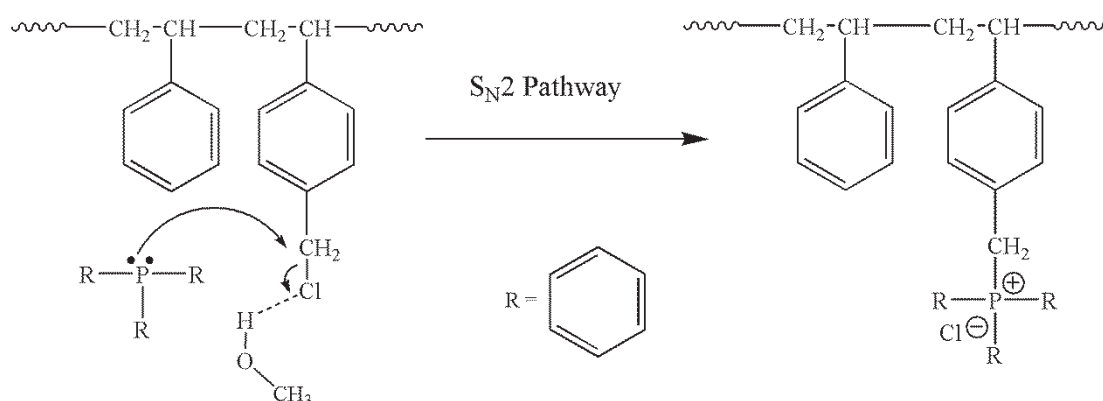
4.1.2.1 ผลของตัวทำละลายแต่ละชนิดที่มีต่อการทำปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชันด้วยไตรเฟนิลฟอสฟิน

สำหรับการทำปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชันด้วยไตรฟอสฟินในตัวทำละลายที่แตกต่างกันนั้น พบว่าการทำปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชันด้วยตัวทำละลายผสมของโทลูอินกับเมทานอลในอัตราส่วน 4:1 ให้ผลดีที่สุด รองลงมาคือ ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) โทลูอินและตัวทำละลายผสมของโทลูอินกับเอทานอล ในอัตราส่วน 8:1ตามลำดับ เนื่องจากตัวรองรับ cross-linked CMPS มีทั้งส่วนของสไตรีน ซึ่งมีค่าไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) หรือสภาพขั้วต่ำ (low-polar part) และส่วนของคลอโรเมทิลเลทเททสไตรีน ที่มีขั้วค่อนข้างสูง (high-polar part) ร้อยละของการทำปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชันในสารละลายต่างๆ แสดงในตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ปริมาณคลอไรด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำควอเทอร์ไนเซชันด้วยไตรฟอสฟินในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน

No	Quaternization Condition			Cl ⁻ content mmol/g	Quaternization (%)
	Solvent	Temperature (°C)	Time (h)		
1	Toluene	90	70	0.286±0.085	83.5
2	DMF	90	70	0.333±0.081	97.2
3	Toluene+Methanol (4 :1)	90/60	70	0.345±0.078	100.0
4	Toluene+ Ethanol (8 : 1)	90/60	70	0.245±0.040	71.5

การใช้ตัวทำละลายผสมของโทลูอินกับเมทานอลในอัตราส่วน 4:1 ในตอนแรกจะมีเพียงโทลูอินซึ่งมีสภาพขั้วต่ำทำให้พอลิเมอร์บวมตัวได้ดี ไตรฟอสฟินจึงแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาได้ง่าย เมื่อเวลาดำเนินไประดับหนึ่งตัวรองรับจะมีสภาพขั้วสูงขึ้น เนื่องจากการเข้าไปแทนที่คลอไรด์ของไตรเฟนิลฟอสฟินเกิดเป็นเกลือฟอสโฟเนียม จึงทำการเพิ่มเมทานอลเข้าไปทีละน้อยทำให้สภาพขั้วค่อยๆ สูงขึ้น ทำให้ตัวรองรับยังคงบวมตัวได้ดี สารไตรฟอสฟินจึงยังเข้าทำปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่อง นอกจากนั้นเมทานอลยังเกิดแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (polar-polar interaction) กับเกลือควอเทอร์นารีฟอสโฟเนียมทำให้ปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชันเกิดได้ดีขึ้นอีกด้วย ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 23



รูปที่ 23 การทำปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชันระหว่างตัวรองรับกับสารไตรเฟนิลฟอสฟินในตัวทำละลายผสมของโทลูอีนกับเมทานอล

4.1.2.2 ผลของชนิดของสารประกอบฟอสฟินแต่ละชนิดที่มีต่อการทำปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชันบนตัวรองรับที่สังเคราะห์ได้

จากการนำเอาตัวรองรับพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ มาทำปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชันกับสารประกอบฟอสฟิน 2 ชนิด พบว่าการใช้สารประกอบฟอสฟินชนิดไตรเฟนิลฟอสฟินจะทำปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชันกับ CMPS เกิดเป็นเกล็ดลอไรด์ได้ดีกว่าไตรออกทิลฟอสฟิน จึงทำให้มีปริมาณลอไรด์ไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าใช้ไตรออกทิลฟอสฟิน เนื่องจากไตรเฟนิลฟอสฟินเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่แรงกว่าและเกาะก่น้อยกว่าไตรออกซิลฟอสฟิน ทำให้เข้าทำปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชันได้ง่ายกว่า

ตารางที่ 9 ปริมาณลอไรด์ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

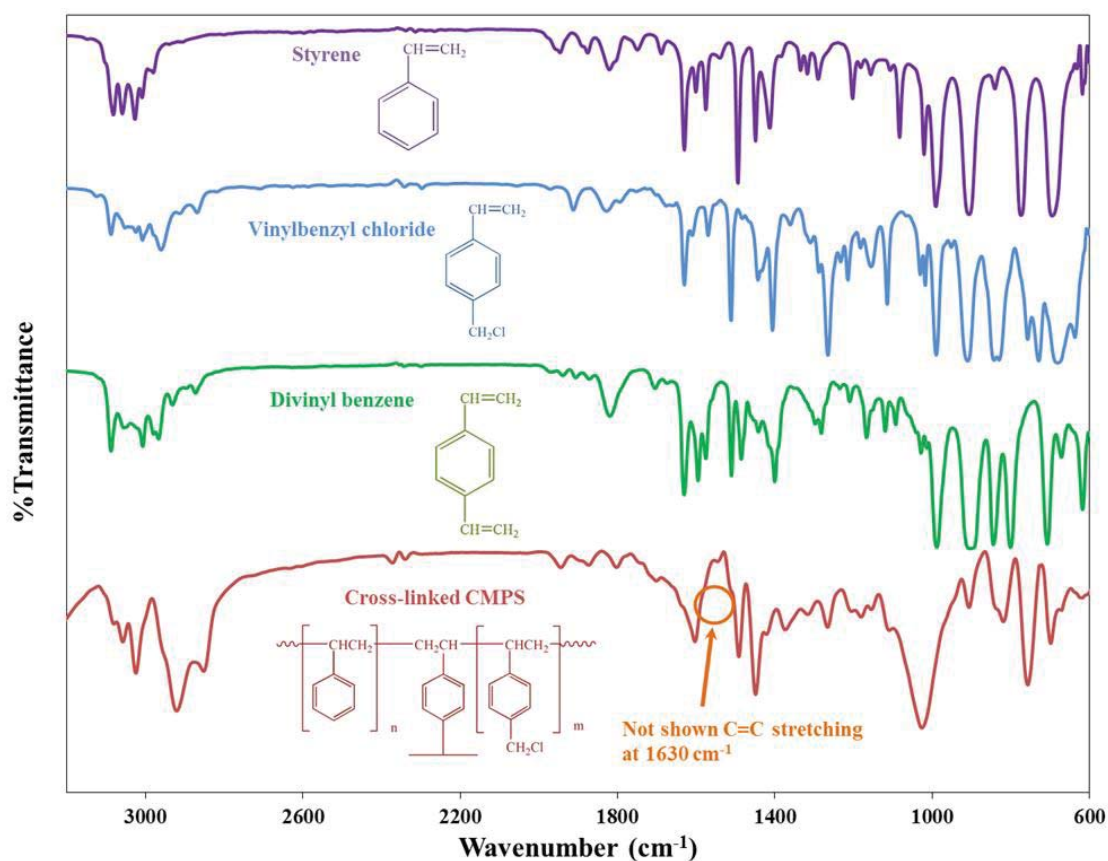
Type of phosphine	Molar ratio ST : VBC : DVB	Cl ⁻ content (mmol/g)
Triphenylphosphine	72 : 24 : 4	0.698±0.012
Trioctylphosphine	72 : 24 : 4	0.206±0.055

สำหรับการทำปฏิกิริยาควอเทอร์ในเซชันด้วยไตรออกทิลฟอสฟินนั้นได้ทดลองทำเพียงอัตราส่วนเดียว พบว่าตัวรองรับที่ปริมาณคลอไรด์ 0.698 mmol/g เมื่อนำมาทำปฏิกิริยาควอเทอร์ในเซชันจะมีปริมาณคลอไรด์อยู่ที่ 0.20 6mmol/g catalysts ซึ่งน้อยมาก เมื่อเทียบกับไตรเฟนิลฟอสฟิน

4.1.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์และศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ของมอนอเมอร์ทั้งสามชนิดจะพบเลขคลื่นการดูดกลืนแสงที่สอดคล้องกับโครงสร้างของมอนอเมอร์ต่างๆ ดังรูปที่ 24 ดังนี้



รูปที่ 24 FT-IR spectrum ของสไตรีนมอนอเมอร์ ไวนิลเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์ ไดไวนิลเบนซีนมอนอเมอร์และ ตัวรองรับ cross-linked CMPS

(1) สไตรีนมอนอเมอร์ มีหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญคือหมู่ไวนิลและ วงแหวนอะโรมาติก โดยหมู่อะโรมาติกจะพบการดูดกลืนแสงหลายตำแหน่ง คือที่เลขคลื่น $3027-3082\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง C-H stretching ในวงแหวนอะโรมาติกเลขคลื่น $1667-2000\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงการเกิดโอเวอร์โทนของวงแหวนอะโรมาติกเลขคลื่น $1494, 1601\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง C=C stretching ของวงแหวนอะโรมาติกเลขคลื่น 906 cm^{-1} แสดงถึง C-H bending ของวงแหวนอะโรมาติก และ $695, 774\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง Monosubstituted ของวงแหวนอะโรมาติก สำหรับหมู่ไวนิล (C=C stretching) มีการดูดกลืนที่เลขคลื่น 1630 cm^{-1}

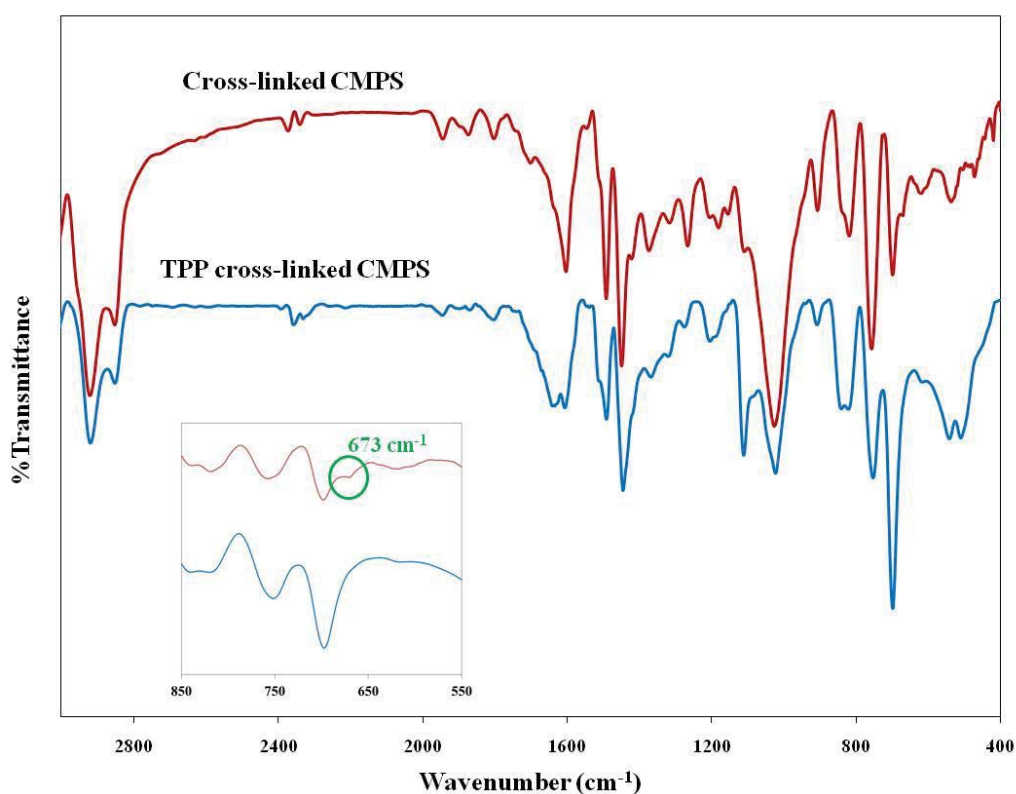
(2) ไวนิลเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์ มีหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญคือหมู่คลอโรเมทิลเลทเตด หมู่ไวนิลและวงแหวนอะโรมาติก โดยหมู่อะโรมาติกพบการดูดกลืนดังต่อไปนี้ คือเลขคลื่นที่ $3008, 3088\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง C-H stretching ของวงแหวนอะโรมาติก เลขคลื่น $1670-2000\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงการเกิดโอเวอร์โทนของวงแหวนอะโรมาติกเลขคลื่น $1569, 1610\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง C=C stretching ของวงแหวนอะโรมาติก และเลขคลื่น 842 cm^{-1} แสดงถึง Para-di substituted ของวงแหวนอะโรมาติกสำหรับหมู่ไวนิล (C=C stretching) มีการดูดกลืนที่เลขคลื่น 1630 cm^{-1} โดยหมู่คลอโรเมทิลเลทเตด มีการดูดกลืนคลื่นที่ตำแหน่ง 1265 cm^{-1} แสดงถึง $\text{CH}_2\text{-Cl bending}$ และ 729 cm^{-1} แสดงถึง C-Cl stretching ของหมู่คลอโรเมทิลเลทเตดนั่นเอง

(3) ไดไวนิลเบนซีนมอนอเมอร์ ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมขวาง ทำให้เกิดโครงสร้างร่างแหขึ้นในตัวรองรับ หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญคือ หมู่ไวนิลซึ่งมีสองกลุ่ม และวงแหวนอะโรมาติก หมู่อะโรมาติกจะพบการดูดกลืนแสงดังตำแหน่งต่อไปนี้ ที่เลขคลื่น $3008, 3088\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง C-H stretching ในวงแหวนอะโรมาติกเลขคลื่น $1670-2000\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงการเกิดโอเวอร์โทนของวงแหวนอะโรมาติกเลขคลื่น $1485, 1595\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง C=C stretching ของวงแหวนอะโรมาติก 844 cm^{-1} แสดงถึง Para-di substituted ของวงแหวนอะโรมาติก สำหรับหมู่ไวนิล (C=C stretching) มีการดูดกลืนที่เลขคลื่น 1630 cm^{-1}

(4) ตัวรองรับ cross-linked CMPS จาก FT-IR spectrum ของตัวรองรับ cross-linked CMPS ที่สังเคราะห์ได้ อันเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสไตรีนมอนอเมอร์กับไวนิลเบนซิลคลอไรด์ โดยมีไดไวนิลเบนซีนเป็นสารเชื่อมขวาง พบเลขคลื่นการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของมอนอเมอร์ต่างๆที่ใช้ครบถ้วน โดยในส่วนของวงแหวน อะโรมาติกจะพบเลขคลื่น 3024 cm^{-1} แสดงถึง C-H stretching เลขคลื่น 3024 cm^{-1} แสดงถึง C-H stretching เลขคลื่น $1670-2000\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงการเกิดโอเวอร์โทนของวงแหวน เลขคลื่น $1451, 1601\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง C=C stretching และที่เลขคลื่น 819 cm^{-1} แสดงถึง Para-di substituted ของวงแหวน

อะโรมาติก และหมู่คลอโรเมทิลเลทพบการดูดกลืนคลื่นที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1264 cm^{-1} แสดงถึง $\text{CH}_2\text{-Cl}$ bending และ 757 cm^{-1} แสดงถึง C-Cl stretching ของหมู่คลอโรเมทิลเลทเตด [43]

โดยที่เลขคลื่น 1630 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง C=C stretching ของหมู่ไวนิลไม่พบการดูดกลืน เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์กลายเป็นพอลิเมอร์ขึ้น ทำให้ พันธะคู่ของมอนอเมอร์หายไป แสดงว่าตัวรองรับพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็น cross-linked CMPS



รูปที่ 25 FT-IR spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS และตัวรองรับ cross-linked CMPS

(5) ตัวเร่งปฏิกิริยา TPP-cross-linked CMPS

ตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS ที่เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาควอเตอร์ในเซชันระหว่างตัวรองรับ และไดรเฟนิลฟอสฟินมีโครงสร้าง ดังรูปที่ 22 ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR จะพบเลขคลื่นการดูดกลืนแสงที่แสดงเอกลักษณ์ของ TPP cross-linked CMPS ดังรูปที่ 25 ดังต่อไปนี้ คือ

3020 cm^{-1}	แสดงถึง C-H stretching ของวงแหวนอะโรมาติก
1670 - 2000 cm^{-1}	แสดงถึง การเกิดโอเวอร์โทนของวงแหวนอะโรมาติก
1457, 1609 cm^{-1}	แสดงถึง C=C stretching ของวงแหวนอะโรมาติก
1267 cm^{-1}	แสดงถึง $\text{CH}_2\text{-Cl}$ bending ของหมู่คลอโรเมทิลเลต
822 cm^{-1}	แสดงถึง Para-di substituted ของวงแหวนอะโรมาติก

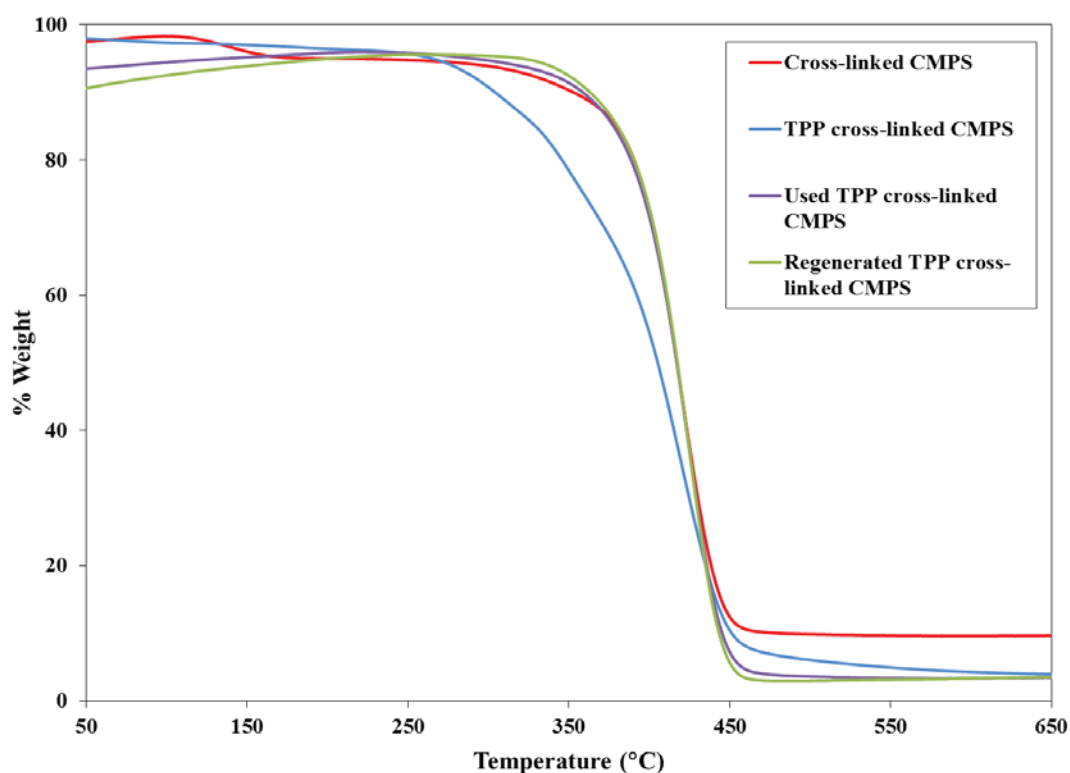
ซึ่งหมู่ C-Cl stretching ในบางอัตราส่วนหายไป เนื่องจากการแทนที่ด้วยหมู่ไครเฟนิลฟอสฟินเกือบทั้งหมด (สังเกตได้จากกราฟ FT – IR ที่เลขคลื่น 673 cm^{-1}) แต่ในบางอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาก็ยังหลงเหลืออยู่ เนื่องจากการแทนที่ด้วยหมู่ไครเฟนิลฟอสฟินไม่สมบูรณ์ อย่างไรก็ตามหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาคือ $\text{CH}_2\text{-PR}_3^+ \text{Cl}^-$ นั้นไม่ปรากฏอยู่ในช่วงคลื่นที่ทำการทดสอบได้ เทคนิค FT-IR จึงบ่งชี้ได้ไม่ชัดเจน จึงต้องอาศัยการไทเทรตด้วย

4.1.3.2 การทดสอบสมบัติทางความร้อนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TGA

ในการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA จะทำการทดสอบเพื่อหาอุณหภูมิในการสลายตัวของตัวรองรับพอลิเมอร์และตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ อัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนในช่วงอุณหภูมิ 25 – 800 องศาเซลเซียส ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 26 จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA พบว่าตัวรองรับ cross-linked CMPS จะมีการสูญเสียน้ำในช่วงอุณหภูมิ 120 – 150 องศาเซลเซียส ประมาณ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 384 องศาเซลเซียส และสลายตัวให้น้ำหนักคงที่ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส โดยมี inflection point ที่ 425 องศาเซลเซียส โดยมีการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว ซึ่งแสดงถึงการสลายตัวของสายโซ่หลักของตัวรองรับพอลิเมอร์ [37] สำหรับการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS พบว่าสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว โดยเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 364 องศาเซลเซียส และสลายตัวหมดที่อุณหภูมิ 458 องศาเซลเซียส โดยมี inflection point ที่ 419 องศาเซลเซียส โดยมีการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว ซึ่งแสดงถึงการสลายตัวของสายโซ่หลักของตัวรองรับพอลิเมอร์ [37] นั้นแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ จะมีสมบัติทางความร้อนที่ดี ทนความร้อนได้สูง สามารถนำไปใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้อย่างไม่เกิดปัญหาการสลายตัว เพราะใช้ที่อุณหภูมิต่ำ

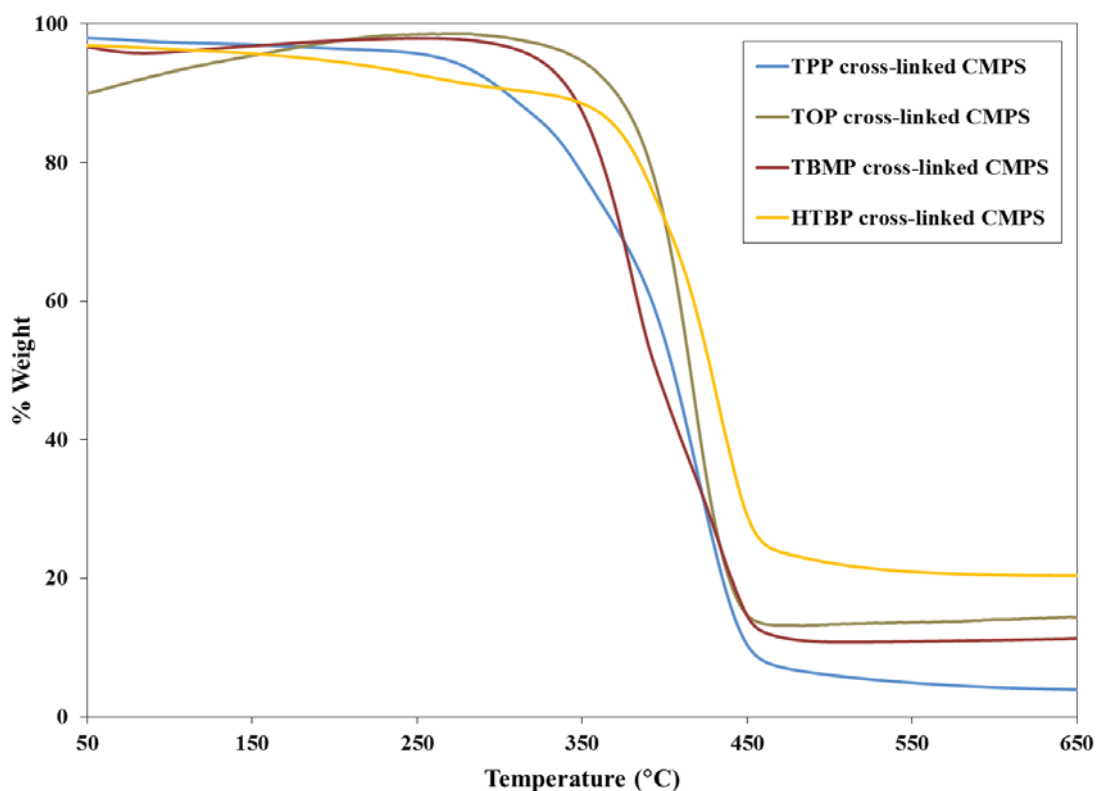
และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว (used TPP cross-linked CMPS) รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการฟื้นฟูสภาพ (regenerated TPP cross-linked CMPS) มาทดสอบสมบัติทางความร้อนแล้ว พบว่ามีสมบัติทางความร้อนไม่แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานแต่อย่างใด ดังนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์-

รีฟิเคชันไม่ส่งผลกระทบต่อสมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก และทำให้สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำได้หลายครั้ง



รูปที่ 26 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของ cross-linked CMPS, TPP cross-linked CMPS, Used TPP cross-linked CMPS และ Regenerated TPP cross-linked CMPS ด้วยเทคนิค TGA

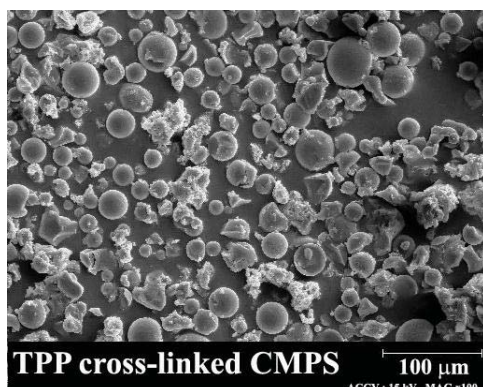
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์-รีฟิเคชันในงานวิจัยนี้คือ TOP cross-linked CMPS, TBMP cross-linked CMPS และ HTBP cross-linked CMPS พบว่าล้วนมีการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว โดยเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 360 องศาเซลเซียส และสลายตัวหมดที่อุณหภูมิประมาณ 460 องศาเซลเซียส ซึ่งผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 27



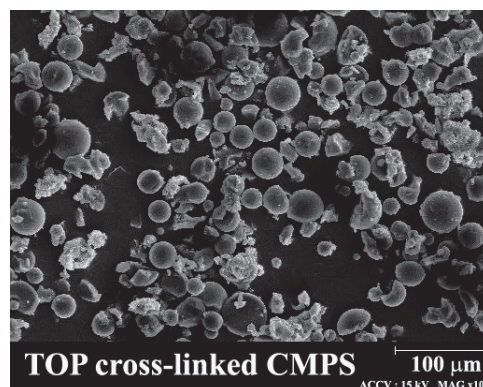
รูปที่ 27 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS, TOP cross-linked CMPS, TBMP cross-linked CMPS และ HTBP cross-linked CMPS ด้วยเทคนิค TGA

4.1.3.3 การศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และ BET

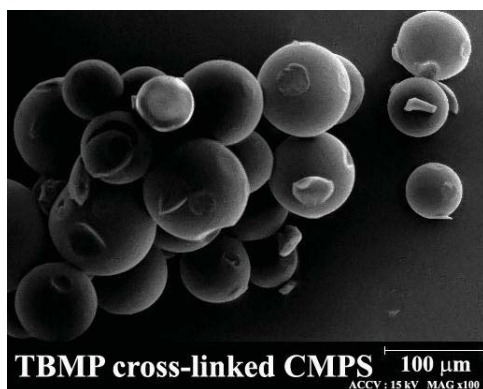
เมื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด TPP cross-linked CMPS และ TOP cross-linked CMPS ที่สังเคราะห์ขึ้น มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดต่างๆกันไป และมีการแตกหักของอนุภาคทรงกลมเป็นบางส่วน และจากเทคนิค BET ทำให้ทราบว่า มีรูพรุนขนาด 39.24 อังสตรอมกระจายตัวอยู่ทั่วไป และมีพื้นที่ผิว 4.00 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับ TBMP cross-linked CMPS ซึ่งชื่อมามีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลม โดยมีขนาดของทรงกลมค่อนข้างสม่ำเสมอ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชื่อมา HTBP cross-linked CMPS พบว่าอนุภาคไม่เป็นรูปทรงแน่นอน โดยมีรูพรุนขนาด 57.54 อังสตรอมกระจายตัวอยู่ทั่วไป และมีพื้นที่ผิว 6.481 ตารางเมตรต่อกรัม ภาพ SEM แสดงในรูปที่ 28



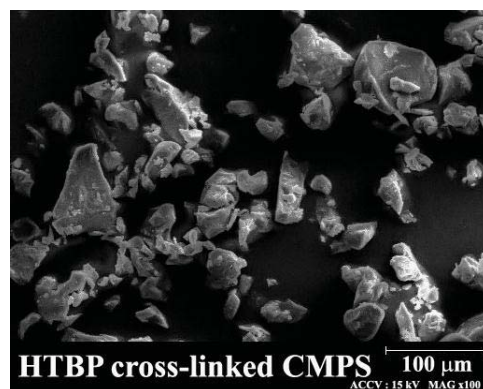
(a) TPP cross-linked CMPS



(b) TOP cross-linked CMPS



(c) TBMP cross-linked CMPS



(d) HTBP cross-linked CMPS

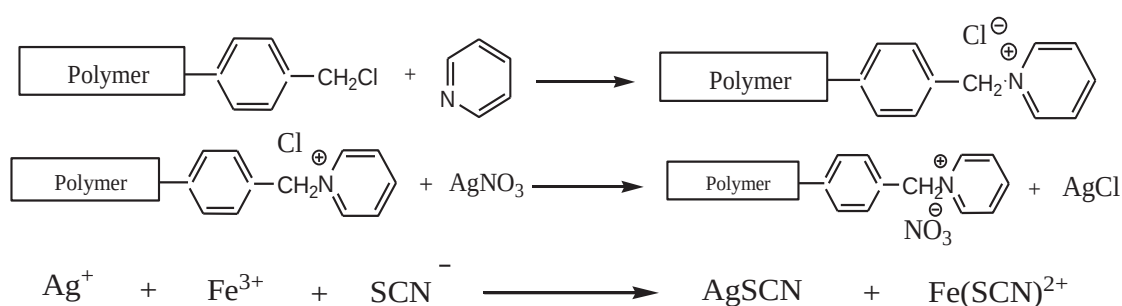
รูปที่ 28 SEM ของ (a) TPP cross-linked CMPS (b) TOP cross-linked CMPS (c) TBMP cross-linked CMPS และ (d) HTBP cross-linked CMPS

4.1.3.4 การหาปริมาณคลอไรด์โดยวิธีดัดแปลงของโวลาร์ด

ในเบื้องต้นได้มีการทดลองหาปริมาณคลอไรด์ที่อยู่ในตัวรองรับ TPP-cross-linked CMPS โดยวิธีการของมอร์ (Mohr method) แต่การไทเทรตด้วยเทคนิคของมอร์ นั้นเหมาะสมกับสารตัวอย่าง ที่มีความเป็นกลาง หรือเป็นเบสเล็กน้อย ในขณะที่การสกัดคลอไรด์ ออกจากพอลิเมอร์จำเป็นต้องใช้สภาวะที่เป็นกรดค่อนข้างรุนแรง ทำให้ต้องมีการใส่สารปรับสภาพ ความเป็นกรด-เบสในปริมาณที่มาก และส่งผลให้ค่าที่ได้จากการไทเทรตด้วยเทคนิคของมอร์ มีความคลาดเคลื่อนสูง ด้วยเหตุนี้จึงได้เปลี่ยนมาทำการไทเทรตด้วยเทคนิคของโวลาร์ดซึ่งทำงาน ได้ดีในสภาวะที่เป็นกรด

(1) การหาปริมาณคลอไรด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์

ขั้นตอนแรกจะนำตัวรองรับ TPP cross-linked CMPS มาทำปฏิกิริยากับไพรีดินผ่านกลไกปฏิกิริยาแบบ S_N2 ทำให้ได้เกลือฟอสโฟเนียมคลอไรด์ จากนั้นทำการเติมกรดไนตริก เพื่อช่วยไล่คลอไรด์ไอออนออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจึงทำการเติมซิลเวอร์ไนเตรต ($AgNO_3$) ในปริมาณที่มากเกินไปเพื่อให้ซิลเวอร์ไอออน (Ag^+) ทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ไอออน (Cl^-) เกิดเป็นสารประกอบซิลเวอร์คลอไรด์ ($AgCl$) ตกตะกอนลงมา แล้วทำการกรองแยกตะกอนและพอลิเมอร์ออก เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของตะกอน $AgCl$ จากนั้นนำสารละลายที่กรองได้ ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียมไทโอไซยาเนต โดยใช้เฟอร์ริกอลัมเป็นอินดิเคเตอร์ (Indicator) ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 29 โดยปริมาณคลอไรด์ที่มีอยู่บนตัวรองรับพอลิเมอร์จะแสดงดังตารางที่ 10



รูปที่ 29 กลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการไทเทรตตัวรองรับพอลิเมอร์ด้วยวิธีดัดแปลงของโวลาร์ด

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของไวนิลเบนซิลคลอไรด์เพิ่มมากขึ้นและให้ปริมาณไดไวนิลเบนซินคงที่ (No 1-3) จะพบว่าปริมาณคลอไรด์ในตัวรองรับเพิ่มขึ้น เนื่องจากแอนไอออนคลอไรด์เกิดจากหมู่คลอโรเมทิลที่เป็นหมู่ข้างเคียง (Side group) ของไวนิลเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์นั่นเอง ดังนั้นปริมาณคลอไรด์ที่ไทเทรตได้จึงบ่งชี้ถึงปริมาณหมู่คลอโรเมทิลบนสายโซ่

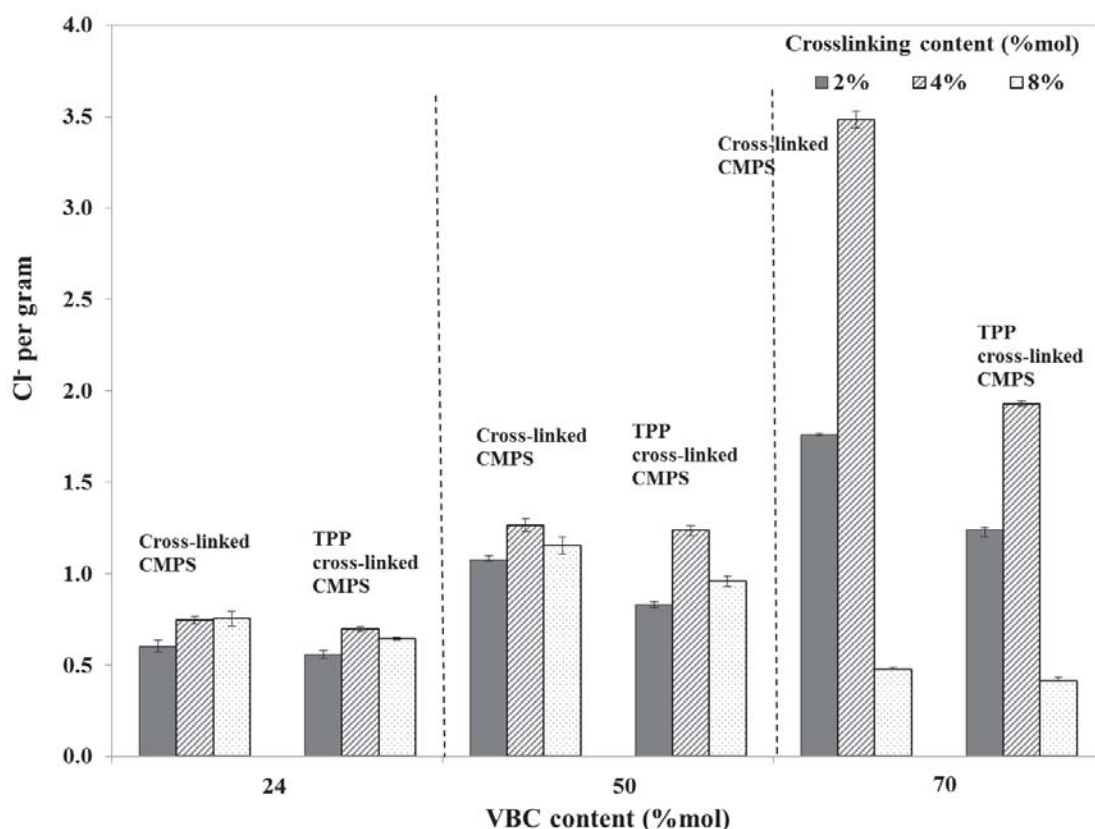
ตารางที่ 10 ปริมาณคลอไรด์ที่อยู่ในตัวรองรับพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆของมอนอเมอร์

No	Molar ratio ST : VBC : DVB	Cl ⁻ content (mmol/g)
1	74 : 24 : 2	0.604±0.033
2	48 : 50 : 2	1.077±0.020
3	28 : 70 : 2	1.759±0.041
4	72 : 24 : 4	0.745±0.010
5	46 : 50 : 4	1.264±0.036
6	26 : 70 : 4	3.483±0.047
7	70 : 24 : 8	0.752±0.006
8	44 : 50 : 8	1.151±0.047
9	24 : 70 : 8	0.476±0.011

(2) การหาปริมาณคลอไรด์แอนไอออนบนตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับคลอไรด์แอนไอออน ที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแอนไอออน ซึ่งช่วยสะเทินไอออนบวกของควอเทอร์นารีฟอสโฟเนียมไอออน(quaternary phosphonium ion) อยู่ในลักษณะเคาเตอร์แอนไอออน (counter-ion) ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (electrostatic attraction counter-ion) ทำให้สามารถหลุดออกมาแลกเปลี่ยนกับไอออนตัวอื่นๆได้ ดังนั้นการไทเทรตจึงทำได้โดยทำการกวนตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ เพื่อให้เกิดการบวมตัวก่อน จากนั้นจึงทำการเติมกรดไนตริก เพื่อแลกเปลี่ยนคลอไรด์ไอออนออกมาจากเมทริกซ์ของพอลิเมอร์ แล้วเติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรดมาตรฐานในปริมาณที่มากเกินไปเพื่อให้ Ag^+ ทำปฏิกิริยากับ Cl^- และเกิดเป็นตะกอน AgCl จากนั้นทำการกรองแยกตะกอน AgCl และพอลิเมอร์รองรับออก เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของตะกอน AgCl และนำสารละลายที่ได้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียมไทโอไซยาเนต โดยใช้เฟอร์ริกอลัมเป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้แสดงดังรูปที่ 30 และปริมาณคลอไรด์ที่มีอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการไทเทรตได้แสดงดังตารางที่ 11

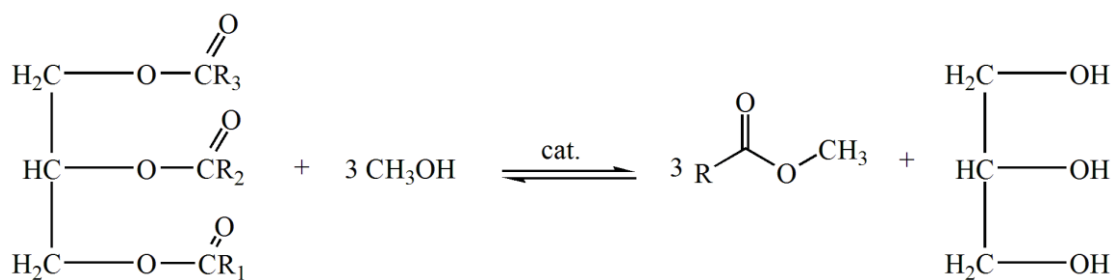
เนื่องจากการเชื่อมขวางที่ต่ำ จะมีการกีดขวางของสายโซ่เชื่อมขวางน้อยกว่า ทำให้พอลิเมอร์รวมตัวได้มากกว่า ดังนั้นไตรไทรเฟนิลฟอสฟินจึงสามารถแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า



รูปที่ 31 ปริมาณคลอไรด์ที่มีอยู่ในตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการไทเทรตด้วยวิธีคัดแปลงของโวลาร์ด

4.2 การสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน

ในการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลในงานวิจัยนี้ จะทำการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน ดังรูปที่ 32 โดยปฏิกิริยาจะเริ่มจากการทำปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลกับเบสในชั้นน้ำ ทำให้เมทานอลถูกดึงโปรตอนออก (deprotonate) ได้เมทอกไซด์แอนไอออน ซึ่งเมทอกไซด์แอนไอออนที่เกิดขึ้นจะเกิดการแลกเปลี่ยนกับ Cl^- ของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน

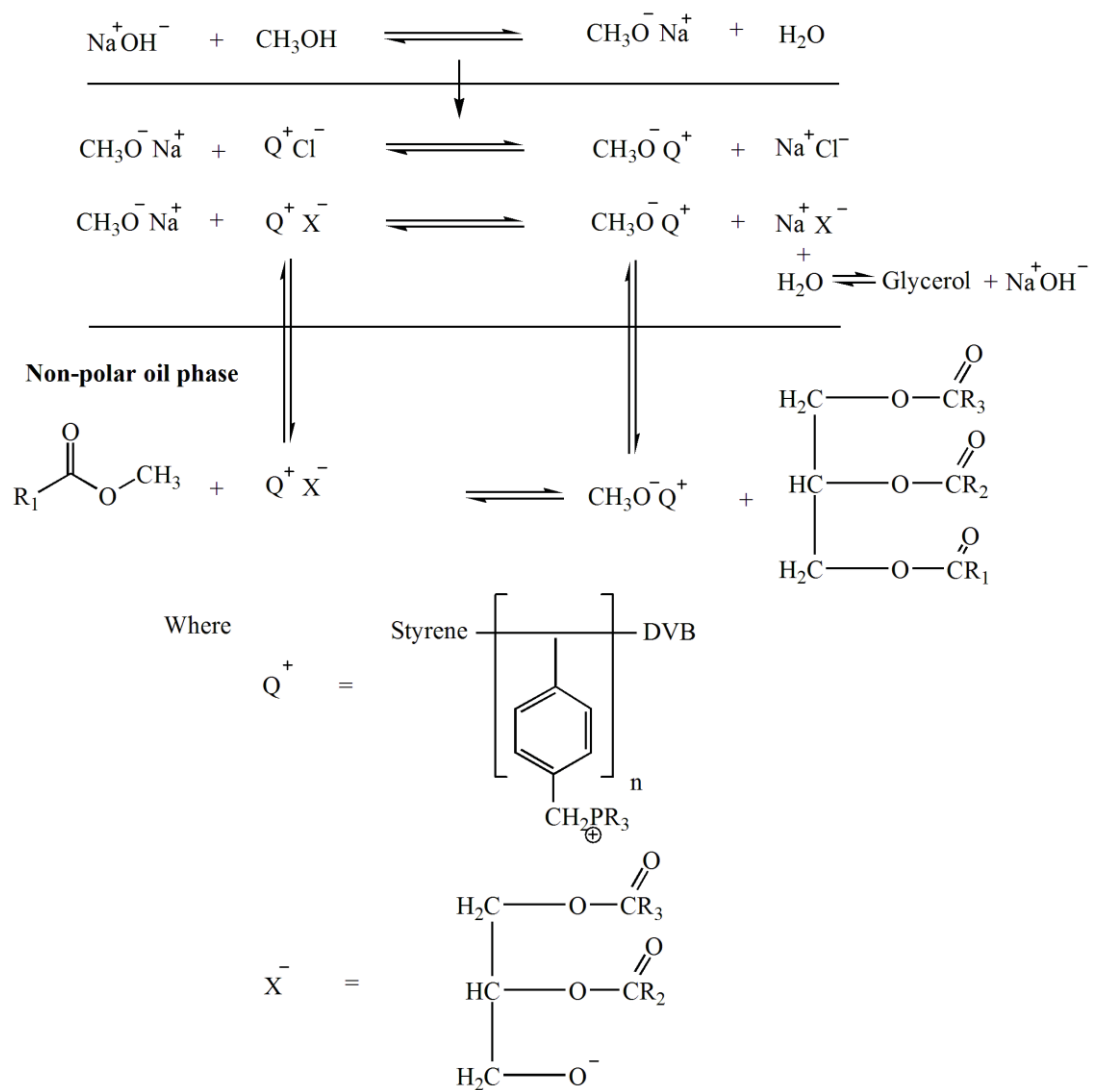


รูปที่ 32 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะพาเอามะทอกไซด์แอนไอออน จากชั้นน้ำเข้าไปทำปฏิกิริยากับน้ำมันปาล์ม ในชั้นของน้ำมัน เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันหรือไบโอดีเซลกับไดกลีเซอรไรด์ จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะพาเอไดกลีเซอรไรด์กลับเข้ามาในชั้นน้ำแล้วเกิดการแลกเปลี่ยนแอนไอออนกับเมทอกไซด์แอนไอออน เพื่อพาเอามะทอกไซด์ไอออนเข้าไปทำปฏิกิริยาอีกครั้ง และเกิดวัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆทำให้ได้ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลออกมาในที่สุด ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 33

ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน จะช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลได้ดีขึ้น รวมทั้งสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้ง่าย เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ นอกจากนี้ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้งเป็นการลดค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซลได้อีกทางด้วย และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนยังช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างเบสกับน้ำมัน ซึ่งอาจจะส่งผลให้เกิดสบู่ทำให้สังเคราะห์ไบโอดีเซลได้น้อยลงอีกด้วย

อย่างไรก็ตามจากการทดลองเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS ซึ่งมีสัดส่วนตัวรองรับ ST :VBC: DVB เป็น 26 : 70 : 4 เร่งปฏิกิริยาร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ เทียบกับการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยมีสภาวะในการทดลองคือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5 ที่เวลาต่างๆ และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:10 ที่เวลา 3 ชั่วโมง ดังแสดงในตารางที่ 12 พบว่า TPP cross-linked CMPS เร่งปฏิกิริยาได้ช้ากว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงอย่างเดียว ที่เวลาน้อยๆ แต่เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลและเวลามากขึ้นแล้ว TPP cross-linked CMPS สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกัน

Polar methanol/glycerol phase

รูปที่ 33 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอน
อิเล็กตรอน

ตารางที่ 12 การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 %wt ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส, โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS 3 %wt ของน้ำมันเทียบกับการใช้ โซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงอย่างเดียว

Time (min)	NaOH		NaOH+Catalyst	
	%FAME (Avg)	%Yield (Avg)	%FAME (Avg)	%Yield (Avg)
10	76.9	49.1	29.3	18.6
20	73.6	48.2	59.7	39.6
30	89.8	79.5	73.6	50.1
180	97.0	85.4	96.9	84.7

4.2.1 การศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ และไดไวนิลเบนซีนที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนั้น จะเตรียมขึ้นจากการสังเคราะห์ตัวรองรับพอลิเมอร์ โดยตัวรองรับพอลิเมอร์จะเตรียมขึ้นที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์และไดไวนิลเบนซีนที่แตกต่างกันดังตารางที่ 14

จากตารางที่ 13 พบว่า เมื่อหมู่ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา (แทนด้วยปริมาณ CI ในตัวเร่งปฏิกิริยา) มีปริมาณน้อย เช่นในช่วงที่มีปริมาณ CI ในตัวเร่งปฏิกิริยา 0.414 และ 0.558 mmol/g catalyst เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จะได้ %FAME ในช่วง 79.5-81.0 และได้ผลผลิต (% yield) ประมาณร้อยละ 60.0 – 66.0 และเมื่อปริมาณหมู่ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 0.644 และ 0.698 mmol/g catalyst เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะได้ %FAME และผลผลิตมากขึ้นโดยมีค่าประมาณร้อยละ 82.0-85.0 และ 73.0 – 74.0 ตามลำดับเมื่อปริมาณหมู่ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยามากเกินกว่า 0.7 mmol/g catalyst ขึ้นไป %FAME และผลผลิตจะลดลง โดยมีผลผลิตอยู่ในช่วง 50 – 67 % กล่าวโดยสรุปได้ว่าปริมาณหมู่ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาที่น้อยเกินไปหรือมากเกินไป (CI มากหรือน้อยเกินไป) จะเร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดี ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณหมู่ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อสภาพผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณหมู่ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาน้อย จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความเป็นขี้้นน้อย การแพร่ของสารตั้งต้นที่มี

ความเป็นขั้วน้อย (เช่น น้ำมันปาล์ม) เข้าสู่หมู่ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาจะทำได้ง่าย แต่สารตั้งต้นที่มีความเป็นขั้วมากอย่างเมทานอล จะแพร่เข้ามาได้ยาก ทำให้ทำปฏิกิริยาได้ยาก จึงทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์น้อย

ตารางที่ 13 อิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ และไดไวนิลเบนซีนที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 %wt ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส, เวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS

No.	Molar ratio ST :VBC: DVB	Cl ⁻ content (mmol/g catalyst)	%FAME (Avg)	%Yield (Avg)
1	74 : 24 : 2	0.558±0.021	81.1±1.8 ^{a,b}	59.0±3.9 ^{c,d}
2	48 : 50 : 2	0.827±0.010	78.8±1.3 ^{a,b}	66.3±2.1 ^{c,d}
3	28 : 70 : 2	1.240±0.005	78.3±1.1 ^{a,b}	61.5±4.0 ^{c,d}
4	72 : 24 : 4	0.698±0.012	85.6±0.3 ^b	74.0±2.5 ^d
5	46 : 50 : 4	1.235±0.013	84.5±0.7 ^b	67.6±1.5 ^{c,d}
6	26 : 70 : 4	1.929±0.028	73.6±0.6 ^a	50.1±1.2 ^c
7	70 : 24 : 8	0.644±0.042	82.0±1.8 ^b	72.6±1.6 ^d
8	44 : 50 : 8	0.959±0.026	80.2±0.3 ^{a,b}	59.4±1.2 ^{c,d}
9	24 : 70 : 8	0.414±0.019	79.5±1.7 ^{a,b}	66.2±1.1 ^{c,d}

*หมายเหตุ a,b,c และ d แสดงถึงกลุ่มของตัวอย่างที่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยยะสำคัญทางสถิติจากการทดสอบ one-way ANOVA ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ในทางกลับกันเมื่อปริมาณหมู่ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยามาก ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความเป็นขั้วมาก การแพร่ของสารตั้งต้นที่มีความเป็นขั้วน้อย (น้ำมันปาล์ม) เข้าสู่หมู่ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาจะยากขึ้น แต่สารตั้งต้นที่มีความเป็นขั้วมากอย่างเมทานอลจะแพร่เข้าสู่หมู่ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า ซึ่งก็ทำให้การเกิดปฏิกิริยายากขึ้น สารผลิตภัณฑ์จึงเกิดน้อยเหมือนกัน ซึ่งผลการทดลองนี้ เป็นไปในแนวทางเดียวกับงานวิจัยของ M.tomoi และคณะ [38] และ Y.Shan และคณะ โดย Y.Shan ได้ทำการทดลองเร่งปฏิกิริยาระหว่าง benzyl bromide กับ KOAc ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา polymer-bound PEG ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมง

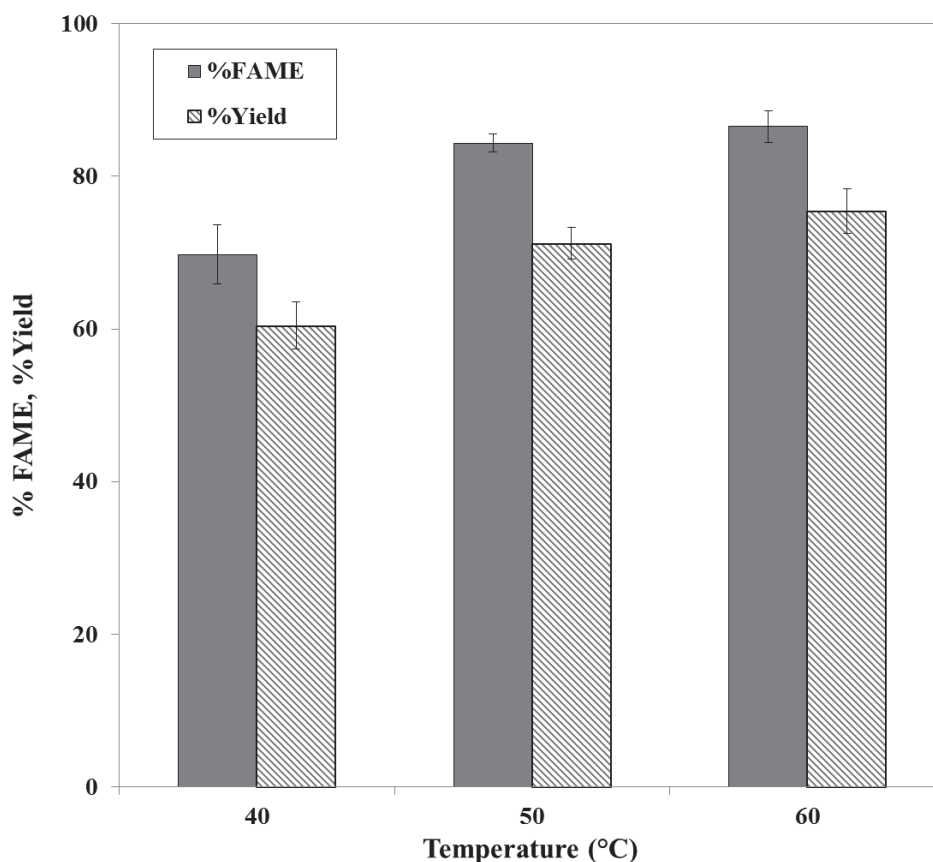
พบว่าที่ %ring substitution ในช่วง 30 % เท่านั้นที่เร่งปฏิกิริยาได้ดี หากสูงกว่าหรือต่ำกว่านี้จะได้ผลได้ออกมาน้อย [39]

ดังนั้นปริมาณหมู่ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาต้องพอเหมาะ เพื่อให้สารตั้งต้นซึ่งมีสภาพขั้วที่ต่างกัน แพร่เข้ามาทำปฏิกิริยาที่หมู่ที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาได้ดีเท่าๆกัน ซึ่งจากการทดลองก็อยู่ในช่วง 0.65 - 0.70 mmol/g catalyst ทำให้มีตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดที่ทำหน้าที่ได้ดีใกล้เคียงกัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ ST :VBC: DVB เป็น 72 : 24 : 4 และ 70 : 24 : 8 ตามลำดับ ทางผู้วิจัยจึงทำการวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติด้วยเทคนิค ANOVA เพื่อหาความแตกต่างอย่างมีนัยยะสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ตัว พบว่ามีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ผู้วิจัยจึงได้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ %FAME มากกว่า คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ ST :VBC : DVB เป็น 72 : 24 : 4 ในการทดลองหัวข้อต่อไป

4.2.2 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

เนื่องจากในการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลโดยการใช้ไขมันปาล์มมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน ดังนั้นอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงจะมีผลต่อปริมาณของไบโอดีเซลที่ได้ โดยในการวิจัยนี้ได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 40 50 และ 60 องศาเซลเซียสโดยใช้ TPP cross-linked CMPS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 34

จากผลการทดลองพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้สังเคราะห์ไบโอดีเซลได้สูงขึ้นตามไปด้วยเนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ประเภทดูดความร้อน ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้มากขึ้น ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลสูงขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นยังส่งผลให้ความหนืดของน้ำมันลดน้อยลงทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่ถ้าใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงเกินไป จะได้ผลผลิตไบโอดีเซลลดลง เนื่องจากการใช้อุณหภูมิสูงขึ้นจะเร่งการเกิดปฏิกิริยาสaponification ของน้ำมัน [28,38] และไม่ควรใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเกินจุดเดือดของเมทานอลซึ่งก็คือ 65 องศาเซลเซียส เนื่องจากจะทำให้เมทานอลเกิดการระเหยออกไป ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิอยู่ในช่วง 40 – 60 องศาเซลเซียสพบว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสจะให้ปริมาณไบโอดีเซลสูงที่สุด



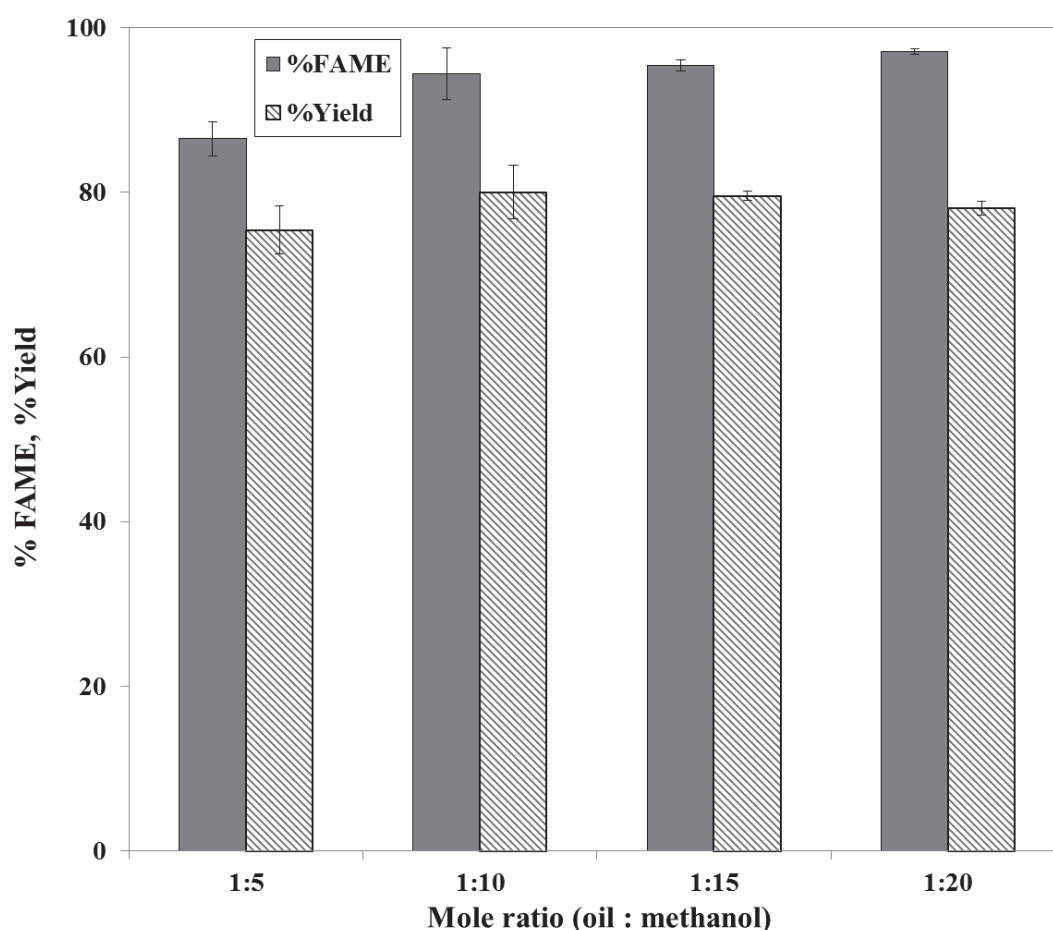
รูปที่ 34 กราฟแสดงอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 %wt ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5 อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ TPP cross-linked CMPS

4.2.3 การศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนั้นเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันกับแอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ โดยน้ำมันจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในอัตราส่วนโดยโมล 1 ต่อ 3 นั้นแสดงว่าถ้าต้องการให้เกิดปฏิกิริยาขึ้น จะต้องใช้แอลกอฮอล์ในอัตราส่วนโดยโมลเป็น 3 เท่าของน้ำมันที่ใช้ และการใช้ปริมาณของแอลกอฮอล์ที่เพิ่มมากขึ้นก็จะส่งผลให้ผลิตปริมาณน้ำมันไบโอดีเซลได้มากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังนั้นถ้ามีการรบกวนสมดุลโดยการเพิ่มปริมาณเมทานอล ระบบก็จะพยายามลดผลของการรบกวนโดยการพยายามลดปริมาณเมทานอลลง และจะเกิดปฏิกิริยาระหว่าง

เมทานอลกับน้ำมันไปข้างหน้ามากขึ้น ส่งผลให้ได้ไบโอดีเซลสูงขึ้น โดยในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่อัตราส่วน 1:5, 1:10, 1:15 และ 1:20

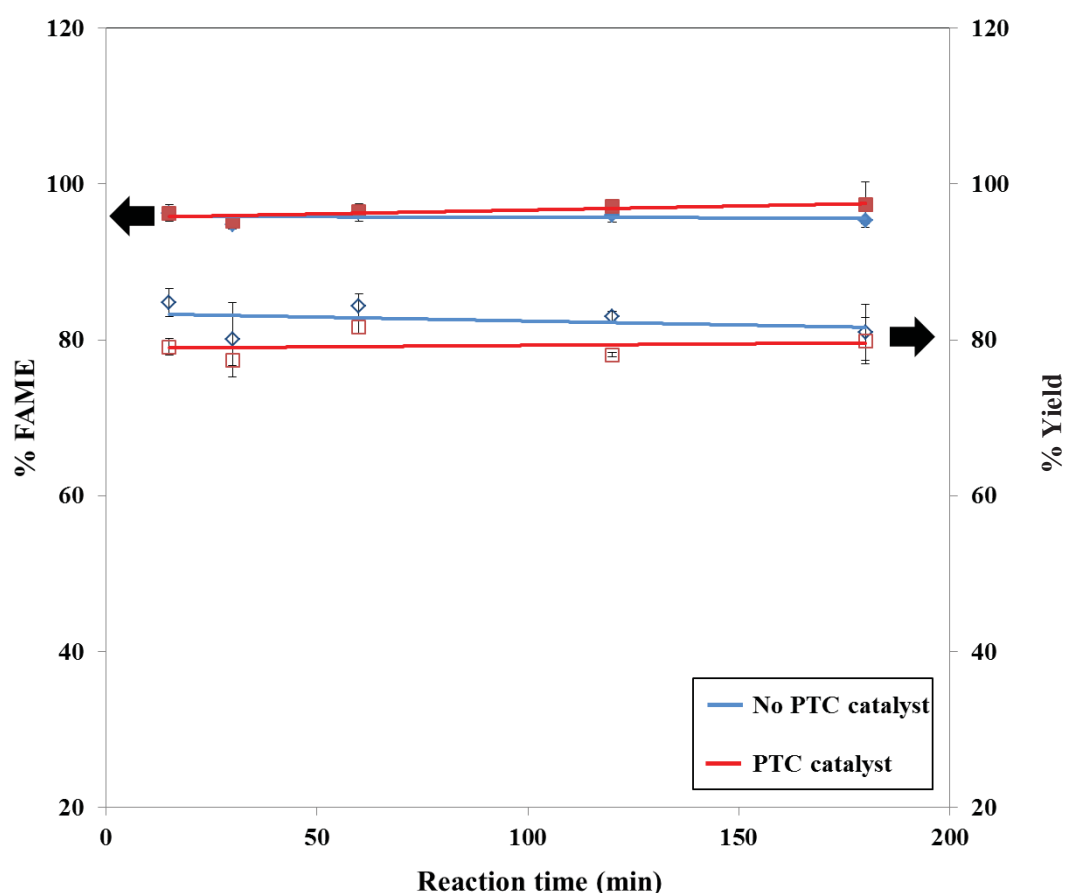
จากการทดลองแสดงดังรูปที่ 35 พบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเพิ่มขึ้น ปริมาณไบโอดีเซลที่ได้ก็เพิ่มขึ้นด้วย โดยเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเพิ่มปริมาณเมทานอลจากห้าเท่าเป็นสิบเท่า จากนั้นจึงเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆและมีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน โดยที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่ 1 : 20 จะให้ปริมาณน้ำมันไบโอดีเซลสูงที่สุดจึงเลือกอัตราส่วนนี้เพื่อให้ได้ %FAME สูงกว่า 96.5% ตามมาตรฐาน EN 14103 สำหรับการทดลองในขั้นต่อไป



รูปที่ 35 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 %wt ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ TPP cross-linked CMPS เป็นสารเร่งปฏิกิริยา

4.2.4 การศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันก็คือเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยปกติแล้วเมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้นก็จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้มากขึ้น โดยอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันขึ้นอยู่กับเวลา ในตอนต้นของปฏิกิริยาจะพบว่าปฏิกิริยาจะเกิดค่อนข้างช้า เนื่องจากการผสมและการกระจายตัวของแอลกอฮอล์ในน้ำมัน แต่หลังจากนั้นปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นค่อนข้างรวดเร็วแล้วจะค่อยๆคงที่ แม้ว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น [30] ในการทดลองนี้ได้ทำการทดลองตั้งแต่วเวลา 15 –180 นาที ซึ่งให้ผลการทดลองแสดงรูปที่ 36 พบว่าในการทดลองนี้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้เร็วมาก %FAME มีค่าสูงในระดับ 95% ตั้งแต่นาทีที่ 15 และค่อยๆเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ทั้งนี้คาดว่าป็นผลมาจากการใช้เมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่ 1 : 20 ซึ่งเป็นสัดส่วนที่มีเมทานอลอยู่เป็นปริมาณมาก ทำให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เกือบจะสมบูรณ์ในระยะเวลาอันสั้น



รูปที่ 36 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

4.2.5 การศึกษาอิทธิพลของชนิดของหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบฟอสฟีนที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

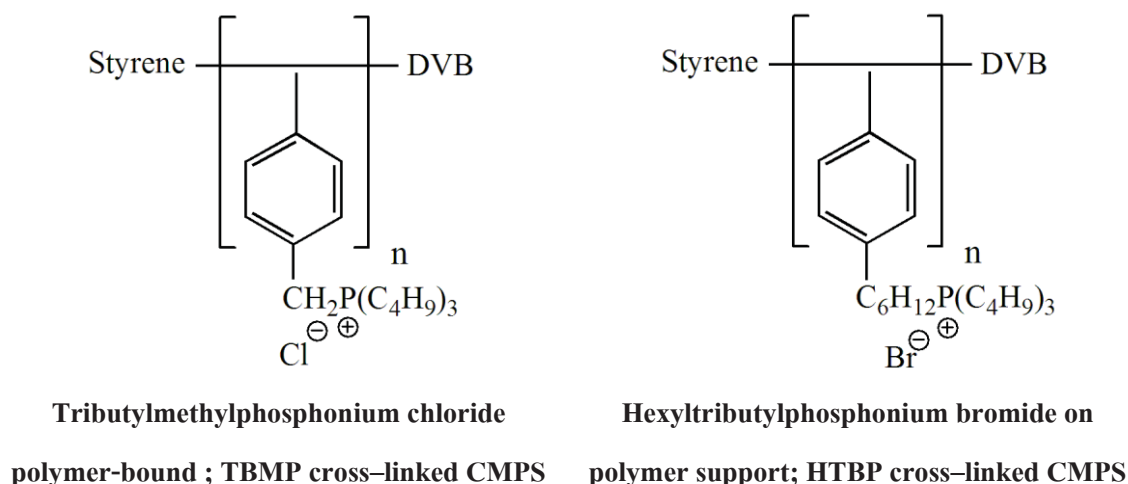
ในหัวข้อนี้ได้ทำการศึกษาดัชนีเร่งปฏิกิริยาสี่ชนิดคือ

1) Triphenylphosphoniumchloride on polymer support; TPP cross-linked CMPS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น มีหมู่ฟังก์ชัน $0.602 \pm 0.028 \text{ mmoleCl}^- / \text{g}$ ระดับการเชื่อมโยง 4%

2) Trioctylphosphoniumchloride on polymer support ; TOP cross-linked CMPS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น มีหมู่ฟังก์ชัน $0.206 \pm 0.055 \text{ mmoleCl}^- / \text{g}$ ระดับการเชื่อมโยง 4%

3) Tributylmethylphosphoniumchloride polymer-bound ; TBMP cross-linked CMPS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซื้อ มีหมู่ฟังก์ชัน loading $1.4 \text{ mmoleCl}^- / \text{g}$ ระดับการเชื่อมโยง 1%

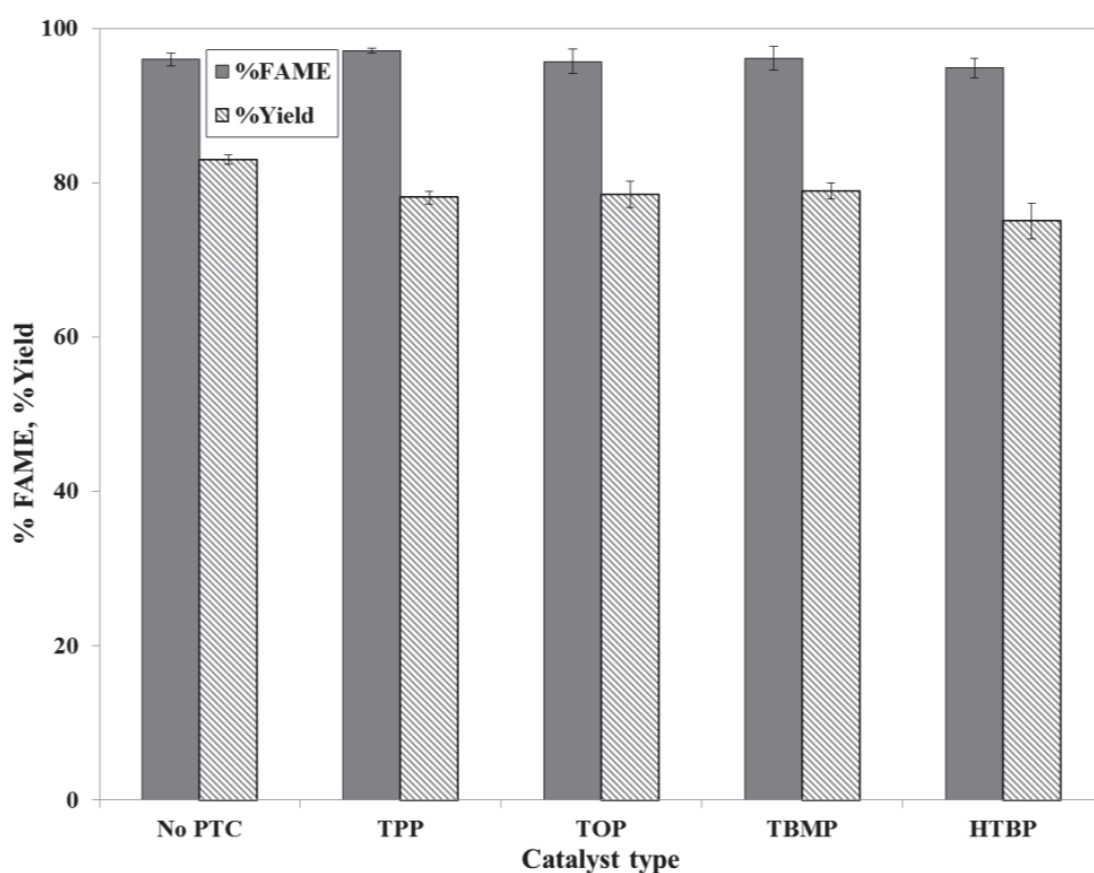
4) Hexyltributylphosphoniumbromide on polymer support; HTBP cross-linked CMPS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซื้อ มีหมู่ฟังก์ชัน loading $0.5 \text{ mmoleCl}^- / \text{g}$ ระดับการเชื่อมโยง 2%



รูปที่ 37 โครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซื้อมาใช้ในการทดลอง

พบว่าทั้งสี่ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ เร่งปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกันและอยู่ในช่วง 94-97 % FAME โดย TPP cross-linked CMPS สามารถเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ % FAME มากที่สุดรองลงมาคือ TBMP cross-linked CMPS, TOP cross-linked CMPS และ HTBP cross-linked CMPS ตามลำดับ เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างดังรูป 22 และ 37 แล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามตัวแรก มีสายโซ่เชื่อมประสานยาวหนึ่งคาร์บอนอะตอมเท่ากัน ยกเว้น HTBP cross-linked CMPS ที่มีสายโซ่เชื่อมประสานยาวหกคาร์บอนอะตอม ซึ่งจะช่วยให้แยกหมู่

ฟังก์ชันที่่องไวกับส่วนของพอลิเมอร์ที่เป็นตัวรองรับทำให้โมเลกุลเข้าใกล้ศูนย์กลางของปฏิกิริยาได้ดีขึ้นแต่กลับเร่งได้น้อยที่สุด อย่างไรก็ตามนอกจากสายโซ่เชื่อมประสานแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวก็มีความแตกต่างกันหลายด้าน เช่น ปริมาณหมู่ว่องไว ระดับการเชื่อมขวาง ขนาด และลักษณะอนุภาค ทำให้วิเคราะห์ได้ยาก นอกจากนี้ยังมีอิทธิพลของสัดส่วนเมทานอลที่มีอยู่เป็นปริมาณมาก ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีมาก จนไม่อาจเห็นความแตกต่างจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันได้ชัดเจน



รูปที่ 38 อิทธิพลของชนิดของสารประกอบไตรฟอสฟีนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:20, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 2 ชั่วโมง

และพบว่าเมื่อขยายสเกล ในการทำการทดลองเป็นสามเท่า ค่าผลผลิตและ %FAME จะเพิ่มขึ้นอีกด้วย

4.3 การศึกษาอิทธิพลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำโดยผ่านการฟื้นฟูสภาพ

ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ใช้เป็นตัวเร่งชนิดไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นและรีเอเจนต์ ดังนั้นจึงสามารถกรองแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ซึ่งหลังจากกรองเสร็จแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการปนเปื้อนของสิ่งเจือปนต่างๆ เช่น NaOH, กลีเซอรอล, เมทานอล และน้ำมันที่เหลืออยู่ ซึ่งอาจจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ ดังนั้นต้องนำมาผ่านการสกัดด้วยกระบวนการ soxhlet extraction โดยใช้ตัวทำละลายอะซิโตนเพื่อทำการกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ ดังที่กล่าวมาข้างต้นออก สำหรับการฟื้นฟูสภาพก่อนนำไปใช้ทำได้โดยเปลี่ยนตัวเร่งกลับให้อยู่ในรูปเกลือคลอไรด์โดยให้แลกเปลี่ยนกับไอออน NaCl ในสถานะต่างๆ และไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์แอนไอออนดังตารางที่ 14

ตารางที่ 14 ปริมาณคลอไรด์ที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

No.	Type of catalyst	mmoleCl ⁻ / g
1	Original TPPcatalyst	0.602±0.028
2	Used TPPcatalyst	0.303±0.035
3	Regenerated TPP	0.325±0.020

ซึ่งพบว่าเมื่อผ่านการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันไปแล้ว ปริมาณคลอไรด์ซึ่งเป็นตัวแทนของหมู่คลอโรเมทิลสไตรีนในตัวเร่งปฏิกิริยาหายไปประมาณร้อยละ 50 ซึ่งอาจเนื่องมาจากเกิดการทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ในขณะที่ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จึงทำให้ไทเทรตออกมาไม่ได้ เมื่อทำการแลกเปลี่ยนกับ NaCl พบว่าปริมาณคลอไรด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยและมีค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการกำจัดสิ่งเจือปน จึงทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำโดยให้ผลการทดลองดังตารางที่ 15

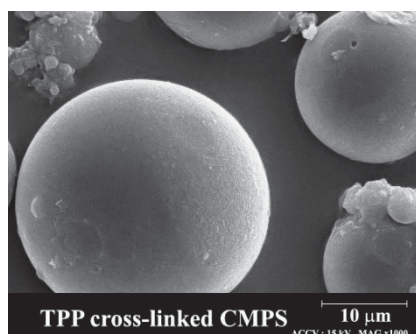
พบว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำโดยผ่านการฟื้นฟูสภาพ และไม่ทำการฟื้นฟูสภาพ ไม่แตกต่างกัน จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ซ้ำโดยไม่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน เพื่อลดขั้นตอน ผลการเร่งปฏิกิริยาพบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยายังคงสูง แม้ว่าผ่านการเร่งปฏิกิริยาไปแล้วสามครั้ง

ตารางที่ 15 ผลการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำโดยผ่านการฟื้นฟูสภาพและไม่ทำการฟื้นฟูสภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:20, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 2 ชั่วโมง

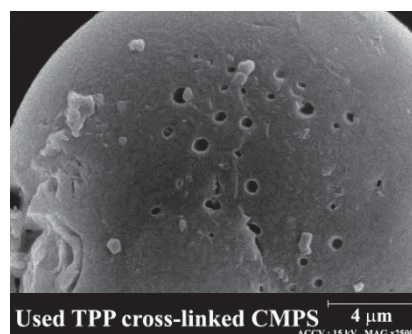
Type of catalyst	% FAME (Avg)	% Yield (Avg)
Original TPPcatalyst	97.1±0.3 ^a	78.1±0.8 ^b
Regenerated TPPcatalyst	97.8±0.7 ^a	78.5±0.9 ^b
Used 1 time TPPcatalyst	97.2±0.6 ^a	78.9±0.9 ^b
Used 2 times TPPcatalyst	96.6±1.2 ^a	80.4±1.4 ^{b,c}
Used 3 times TPPcatalyst	95.4±0.9 ^a	82.2±1.0 ^c

*หมายเหตุ a,b,c และ d แสดงถึงกลุ่มของตัวอย่างที่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยยะสำคัญทางสถิติจากการทดสอบ one-way ANOVA ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

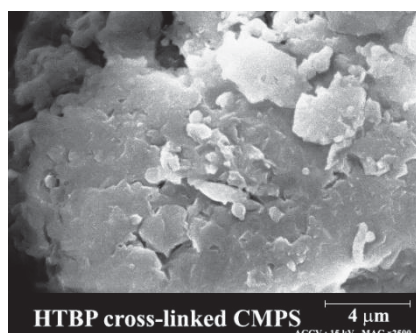
อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว จะมีลักษณะทางกายภาพเปลี่ยนไปบางประการ ดังแสดงในรูปที่ 38 แม้ว่าสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะไม่รุนแรงนัก เช่น TPP cross-linked CMPS เดิมมีลักษณะอนุภาคกลมผิวเรียบ แต่เมื่อนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแล้ว อนุภาคมีรูพรุนขนาดใหญ่เกิดขึ้นและมีการแตกหักของอนุภาคบางส่วน สำหรับ HTBP cross-linked CMPS เมื่อผ่านการนำไปใช้มีรูพรุนขนาดใหญ่เกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอทั่วอนุภาค



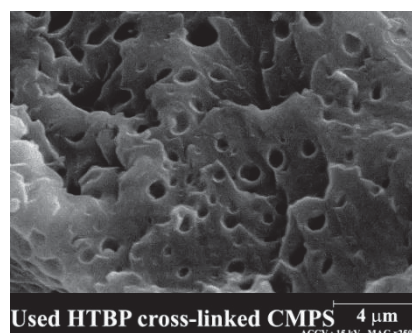
(a) TPP cross-linked CMPS



(b) used TPP cross-linked CMPS



(c) HTBP cross-linked CMPS



(d) used HTBP cross-linked CMPS

รูปที่ 39 SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาแล้วบางชนิด (a) TPP cross-linked CMPS (b) used TPP cross-linked CMPS (c) HTBP cross-linked CMPS และ (d) used HTBP cross-linked CMPS

4.4 การศึกษาปริมาณเบสและสบู่ที่อยู่ในผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเบสจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือ การเกิดสบู่ (soap formation) เมื่อมีน้ำและกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) อยู่ในระบบ แต่จากตารางที่ 16 จะเห็นว่าในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS จะทำให้เกิดสบู่ 10.3 % และปริมาณสบู่ที่เกิดจากการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพียงอย่างเดียวเป็น 18.0 % แสดงให้เห็นว่าการมีตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS อยู่จะลดปริมาณการเกิดสบู่ลง แม้ว่าจะใช้ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณเท่ากัน

ตารางที่ 16 ผลการไทเทรตหาปริมาณเบสและสบู่ที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ ซึ่งได้จากการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในสภาวะที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:10, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 15 นาที

Type of catalyst	Base			Soap		
	Crude glycerol(Avg)	Methylester	total	Crude glycerol(Avg)	Methylester	total
NaOH	1.40±0.08	0.02±0.00	1.42	17.54±0.75	0.46±0.07	18.00
NaOH+TPP cross-linked CMPS	1.08±0.06	0.01±0.00	1.09	10.07±0.26	0.25±0.05	10.32

นอกจากนี้การใช้เบสยังจำเป็นต้องมีขั้นตอนการล้างเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์เพื่อให้บริสุทธิ์ซึ่งต้องใช้น้ำปริมาณมาก จากตารางจะพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS ทำให้ปริมาณเบสที่หลงเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์มีปริมาณน้อยกว่า การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงอย่างเดียว ดังนั้นจึงส่งผลให้ใช้ปริมาณน้ำในการล้างน้อยกว่าการใช้เบสเพียงอย่างเดียว

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้เรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคโดยใช้พอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ การเตรียมตัวรองรับคลอโรเมทิลเลตพอลิสไตรีนแบบเชื่อมขวาง (cross-linked chloromethylated polystyrene; cross-linked CMPS) ทำผ่านปฏิกิริยาเทอร์พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแวนดอยระหว่างสไตรีนมอนอเมอร์และไวนิลเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์ โดยมีไควนิลเบนซีนมอนอเมอร์เป็นสารเชื่อมขวาง (crosslinking agent) และใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ทั้งนี้ได้มีการใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างมอนอเมอร์ต่างๆกัน 9 อัตราส่วน โดยพบว่าที่อัตราส่วนซึ่งมีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 24 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยโมลจะทำการสังเคราะห์ได้ดีกว่าที่อัตราส่วนซึ่งมีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 70 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

ต่อมานำตัวรองรับ cross-linked CMPS ที่สังเคราะห์ได้มาทำปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชันกับสารประกอบฟอสฟีน 2 ชนิดคือ ไตรฟีนิลฟอสฟีน (Triphenylphosphine) และไตรออกทิลฟอสโฟฟีน (Trioctylphosphine) เพื่อให้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบเกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนวัฏภาคที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ (polymer supported phase transfer catalyst; PTC) ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดคือ (1) TPP cross-linked CMPS (2) TOP cross-linked CMPS ตามลำดับ และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ในการทดลองด้วยอีกสองชนิดคือ ไตรบิวทิลเมทิลฟอสโฟเนียมคลอไรด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์ (Tributylmethylphosphonium chloride polymer-bond) และเฮกซิลไตรบิวทิลฟอสโฟเนียมโบรไมด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์ (Hexyltributylphosphonium bromide on polymer support) เมื่อนำตัวเร่งทั้ง 4 มาทำการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:20, อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส, เวลา 2 ชั่วโมง พบว่า TPP cross-linked CMPS มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุด

เมื่อทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ และไดไวนิลเบนซีน ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส, เวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TPP cross-linked CMPS สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ปริมาณร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (%FAME) ในช่วง 73-85 และร้อยละผลผลิตของปฏิกิริยา (% yield) เป็น 59 -73 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างมอนอเมอร์ในตัวรองรับ Styrene : VBC : DVB เป็น 72 : 24 : 4 และมีปริมาณหมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยา 0.698 mmol/g Catalyst เร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด โดยมีปริมาณร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (%FAME) 85.6 และร้อยละผลผลิตของปฏิกิริยา (% yield) เป็น 74

สำหรับการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันพบว่ายิ่งอุณหภูมิสูงยิ่งเร่งปฏิกิริยาได้ดี โดยที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จะให้ปริมาณไบโอดีเซลสูงที่สุด ในส่วนของการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอล ที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่ายิ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลมากก็ยิ่งเร่งปฏิกิริยาได้ดีมากขึ้น โดยที่อัตราส่วนที่ 1 : 20 จะให้ปริมาณน้ำมันไบโอดีเซลสูงที่สุด

ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่เตรียมได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้น ดังนั้นทำให้สามารถกรองแยกและนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง ซึ่งจากการทดลองพบว่าสามารถนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาใช้ซ้ำได้หลายครั้งโดยไม่สูญเสียความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา PTC ร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำให้ปริมาณสบู่ลดลงกว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงอย่างเดียว

ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการศึกษานำเอาน้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วมาผลิตเป็นไบโอดีเซลแทนเพื่อเป็นการลดของเสียและเพิ่มมูลค่าให้กับน้ำมันที่เหลือทิ้ง
2. ทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

บรรณานุกรม

- [1] Commission of the European Communities. Communication from the Commission on An EU Strategy for Biofuels, Brussel ,2006
- [2] สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน, ทิศทางพลังงานไทย 2553. หนังสือพิมพ์ กรุงเทพธุรกิจ. Monday, January 18, 2010.
- [3] Demirbas A, “New liquid biofuels from vegetable oils via catalytic pyrolysis”,Energy EducSciTechnol, 21., (2008), 1–59.
- [4] Srivastava PK, Verma M, “Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy”, Fuel, 87., (2008), 1673–1677.
- [5] Ghadge SV, Raheman H, “Biodiesel production from mahua (Madhucaindica) oil having high free fatty acids”,Biomass Bioenergy, 28., (2005), 601–605.
- [6] นายอาวุธ ฅล่ำปาง, “สารานุกรมไทยสำหรับเยาวชน โดยพระราชประสงค์ในพระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวเล่มที่ 19”, กรุงเทพ, 1996
- [7] Srivastava, A. and R. Prasad, “Triglycerides – based diesel fuels”,Renewable and Sustainable Energy Review, 4., (1999), 111-133.
- [8] Ma, F., L.D. Clements and M.A. Hanna, “The effect of mixing on transesterification of beef tallow”,Bioresource Technology, 69., (1999) ,289–293.
- [9] Katikaneni SPR, Adjaye JD, Bakhshi NN, “Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals over various cracking catalysts”,Can J ChemEng, 73., (1995) ,484–497.
- [10] Sang OY, Twaiq F, Zakaria R, Mohamed A, Bhatia S, “Biofuel production from catalytic cracking of palm oil”,Energy Source, 25., (2003) ,859–869.
- [11] S. Al-Zuhair, K.V. Jayaraman, and S. Krishnan et al., "The effect of fatty acid concentration and water content on the production of biodiesel by lipase." Biochemical Engineering Journal, 30 (2006) : p. 212-217.
- [12] K.T. Tan, K.T. Lee, and A.R. Mohamed, "Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction." The Journal of Supercritical Fluids, 53 (2010) : p. 88-91.
- [13] M. Naik, L.C. Meher, and S.N. Naik et al., "Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (Pongamiapinnata) oil." Biomass and Bioenergy, 32(2008) : p. 354-357.

- [14] M. Canakci, and J.V. Gerpen, "Biodiesel production via acid catalysis." Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, 42 (1999) : p. 1202-1210.
- [15] S. Romano, "Vegetable oils: a new alternative",1982.
- [16] T.K. Eevera, K. Rajendran, and S. Saradha, "Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions." Renewable Energy, 34 (2009) : p. 762-765.
- [17] D.Y.C. Leung, and Y. Guo, "Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production." Fuel Processing Technology, 87 (2006) : p. 883-890.
- [18] D.Y.C. Leung, X. Wu, and M.K.H. Leung, "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification." Applied Energy. 87 (2010): p. 1083-1095.
- [19] M.K. Lam, K.T. Lee, and A.R. Mohamed, "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review." Biotechnology Advances, 28 (2010) : p. 500-518.
- [20] B. Freedman, E.H. Pryde, and T.L. Mounts, "variables effecting the yield of fatty ester from transesterified vegetable oils." Journal of the American Oil Chemists' Society, 61 (1984) : p. 1638-1643.
- [21] B. Freedman, R.O. Butterfield, and E.H. Pryde, "Transesterification kinetics of soy bean oils." Journal of the American Oil Chemists' Society, 63 (1986) : p. 1375-1380.
- [22] A. Kawashima, K. Matsubara, and K. Honda, "Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production." Bioresource Technology, 100 (2009) : p. 696-700.
- [23] M.G. Kulkarni, R. Gopinath, and L.C. Meher et al., "Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification." Green Chemistry, 8(2006) : p. 1056- 1062.
- [24] Wang Y, Ou S, Liu P, Zhang Z, "Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process" ,Energy Convers Manage , 48., (2007), 184–188.
- [25] Guerreiro L, Castanheiro JE, Fonseca IM, Martin-Aranda RM, Ramos AM, JVitalJ, "Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalized polymeric membranes" Catal Today,118., (2006) ,166–171.

- [26] Darnoko D, Cheryan M, “Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor”, JAOCS 77., (2000) ,1263–1267.
- [27] Schuchardt U, Ricardo Sercheli R, Vargas R, “Transesterification of vegetable oils: a review”, J Brazil ChemSoc, 9., (1998),199–210 .
- [28] Ramadhas AS, Jayaraj S, Muraleedharan C, “Use of vegetable oils as I.C. engine fuels—a review”, Renew Energy, 29., (2004), 727–742.
- [29] Y. Guo, “Alkaline-catalyzed production of biodiesel for virgin canola oil and recycled waste oils”, *Department of mechanical engineering*, The university of Hong Kong, 2005.
- [30] Fukuda, H., A. Kondo and H. Noda. , “Biodiesel fuel production by transesterification of oils”, Journal of Bioscience and Bioengineering, 92., (2001), 405-416.
- [31] Perez G, “Analysis of enzymatic alcoholysis reaction with vegetables oils”, Master thesis, 2003
- [32] Arzamendi G, Campo I, Arguiñarena E, Sánchez M, Montes M and Gandía L, “Synthesis of biodiesel from sunflower oil with silica-supported NaOH catalysts”, J ChemTechnolBiotechnol, 83., (2008),. 862–870.
- [33] Shibasaki-Kitakawa N, Honda H, Kuribayashi H, Toda T, Fukumura T and Yonemoto T, “Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst”, BioresourTechnol, 98., (2007), 416–421.
- [34] Simone M. de Rezende, Michele de Castro Reis, Marcelli Garcia Reid, Paulo Lucio Silva Jr., Fernanda M.B. Coutinho, Rosane Aguiar da Silva San Gil, Elizabeth R. Lachter, “Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene)”, Applied Catalysis A:General, 349., (2008), 198-203.
- [35] Mozzotti, M., Neri, B., gelosa, D., Kruhllov, A., Morbiidelli, M., “Kinetics of liquid-phase esterification catalyzed by acid resin”, Ind.Eng.Chem.Res.36., (1997), 3-10.

- [36] Kouzu M, Kasuno T, Tajika M, Yamanaka S and Hidaka J, “Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol”, Applied Catalysis A: General, 334., (2008), 357–365.
- [37] Ksapabutr B., “Chemistry of Catalytic Processes”Department of Materials Science and Engineering Graduate, Silpakorn University , 2007
- [38] Tomoi M., Ford W.T.,”Mechanisms of Polymer-Suported Catalysis. 1. Reaction of 1-Bromooctane with Aqueous Sodium Cyanide Catalyzed by Polystyrene-Bound Benzyltri-n-butylphosphonium Ion”, Journal of the American Chemical Society, 103., (1981), 3821 – 3828.
- [39] C.M. Starks, C.L. Liotta, and M. Halpern, “Phase-transfer Catalysis: Fundamentals, Applications, and Industrial Perspectives”: (Springer, 1994)
- [40] Kim M., Salley S. O., and K. Y. S. Ng, “Transesterification of Glycerides Using a Heterogeneous Resin Catalyst Combined with a Homogeneous Catalyst”,Energy & Fuels, 22.,(2008),3594-3599.
- [41] Niousha K., “Reactivity ratio estimation aspects in multicomponent polymerization at low and high conversion level”, Master thesis, The university of Waterloo, 2010
- [42] Wiley, R. H., Sale, E. E., “ Tracer techniques for the determination of monomer Reactivity ratios. II. Monomer reactivity ratio in copolymerization with divinyl monomer”,Journal of Polymer Science, 42.,(1960), 491-500
- [43] Tao L., Yuefeng D., Guanghuan L., Shucai G., Ji C., “Application of N-methylimidazolium functionalized anion exchange resin containing NaOH for production of biodiesel ”, Fuel Processing Technology, 92.,(2011), 1328-1332

ภาคผนวก

ภาคผนวก

สมบัติของน้ำมันปาล์มโอเลอินที่ใช้ในการทดลอง

ตาราง ก.1 สมบัติของน้ำมันปาล์มโอเลอินที่ใช้ในการทดลอง

สมบัติ	ค่า
1. Acid value (mg KOH/g)	0.13
2. Density (g/ml)	0.8999
3. Iodine Number	57.7
4. Peroxide Value (mEq.peroxide/kg sample)	0.72
5. Refractive Index	1.4588
6. Saponification Value	191
7. Fatty acid composition	
Lauric acid (C12:0)	0.49
Myristic acid (C14:0)	1.19
Palmitic acid (16:0)	37.8
Stearic acid (C18:0)	3.81
Oleic acid (C18:1)	45.1
Linoleic acid (C18:2)	10.1
Linolenic acid (C18:3)	0.26

ที่มา: Morakot Refined Palm Olein-S Product code : RO-S Sample Date:06/05/10 Storage tank
test report from ALS Laboratory Group (Thailand) Co., Ltd.

ภาคผนวก

ข้อมูลทางสถิติ one-way ANOVA

1. ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณ one-way ANOVA สำหรับผลการทดลองในตารางที่ 13

%FAME

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	230.728	8	28.841	8.258	.001
Within Groups	45.400	13	3.492		
Total	276.128	21			

%Yield

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	1099.619	8	137.452	5.909	.003
Within Groups	302.413	13	23.263		
Total	1402.032	21			

2. ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณ one-way ANOVA สำหรับผลการทดลองในรูปที่ 34

%FAME

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	331.787	2	165.893	24.290	.014
Within Groups	20.489	3	6.830		
Total	352.276	5			

%Yield

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	241.318	2	120.659	16.040	.025
Within Groups	22.568	3	7.523		
Total	263.886	5			

3. ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณ one-way ANOVA สำหรับผลการทดลองในรูปที่ 35

%FAME

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	146.386	3	48.795	13.884	.002
Within Groups	24.601	7	3.514		
Total	170.988	10			

%Yield

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	29.344	3	9.781	2.171	.180
Within Groups	31.545	7	4.506		
Total	60.889	10			

4. ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณ one-way ANOVA สำหรับผลการทดลองในรูปที่ 36

%FAME

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	22.469	9	2.497	4.076	.004
Within Groups	12.249	20	.612		
Total	34.717	29			

%Yield

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	170.862	9	18.985	2.932	.022
Within Groups	129.515	20	6.476		
Total	300.377	29			

5.ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณ one-way ANOVA สำหรับผลการทดลองในรูปที่ 38

%FAME

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	7.767	4	1.942	1.327	.325
Within Groups	14.632	10	1.463		
Total	22.399	14			

%Yield

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	96.107	4	24.027	11.604	.001
Within Groups	20.706	10	2.071		
Total	116.812	14			

6. ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณ one-way ANOVA สำหรับผลการทดลองในตารางที่ 15

%FAME

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	9.095	4	2.274	3.709	.042
Within Groups	6.131	10	.613		
Total	15.226	14			

%Yield

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	33.802	4	8.451	8.546	.003
Within Groups	9.889	10	.989		
Total	43.691	14			

ภาคผนวกค

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสบู่และเบสในสารผลิตภัณฑ์

ตัวอย่างการคำนวณ

1. เมทิลเอสเทอร์ที่ยังไม่ล้างสบู่ (5 กรัม)

ให้ A คือ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ไทเทรตจนสารละลายเปลี่ยนสีจากสีแดงเป็นใสไม่มีสี

ให้ B คือ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ไทเทรตจนสารละลายเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีเหลือง

การทดลอง	ปริมาตรกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)		ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ppm)	ปริมาณสบู่ (ppm)
1	A = 0	B = 1.5	0.0	913.2
2	A = 0	B = 1.5	0.0	913.2
ค่าเฉลี่ย				913.2

การคำนวณหาปริมาณสบู่

กำหนดให้มวลโมเลกุลของโซเดียมโอเลอเตต เท่ากับ 304.4 กรัมต่อโมล สารตัวอย่าง 5 กรัม

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1.5 \text{ ml} \times 0.01 \text{ mol/L} \times 304.4 \text{ g/mol} \times 10^6 \text{ ppm}}{5 \text{ g sample} \times 1000 \text{ ml/L}} \\
 &= 913.2 \text{ ppm}
 \end{aligned}$$

2. เมทิลเอสเทอร์ที่ล้างสบู่ออกแล้ว(100กรัม)

ให้ A คือ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ไทเทรตจนสารละลายเปลี่ยนสีจากสีแดงเป็นใสไม่มีสี

ให้ B คือ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ไทเทรตจนสารละลายเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีเหลือง

การทดลอง	ปริมาตรกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)		ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ppm)	ปริมาณสบู่ (ppm)
1	A = 0	B = 1.5	0.0	45.66
2	A = 0	B = 1.5	0.0	45.66
ค่าเฉลี่ย				45.66

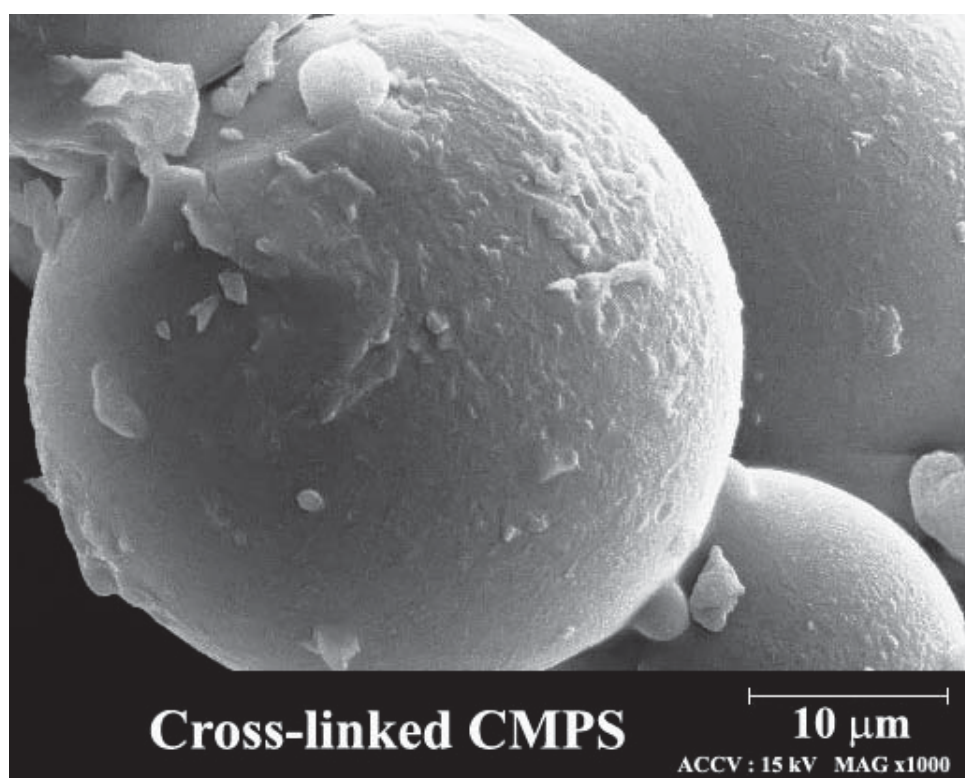
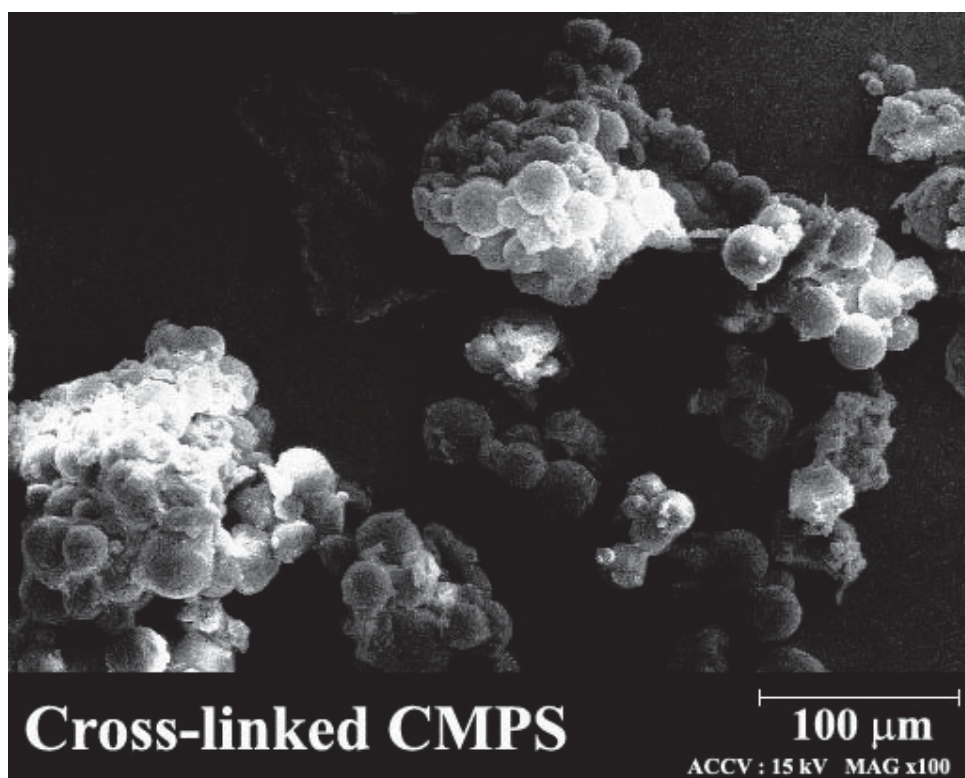
การคำนวณหาปริมาณสบู่

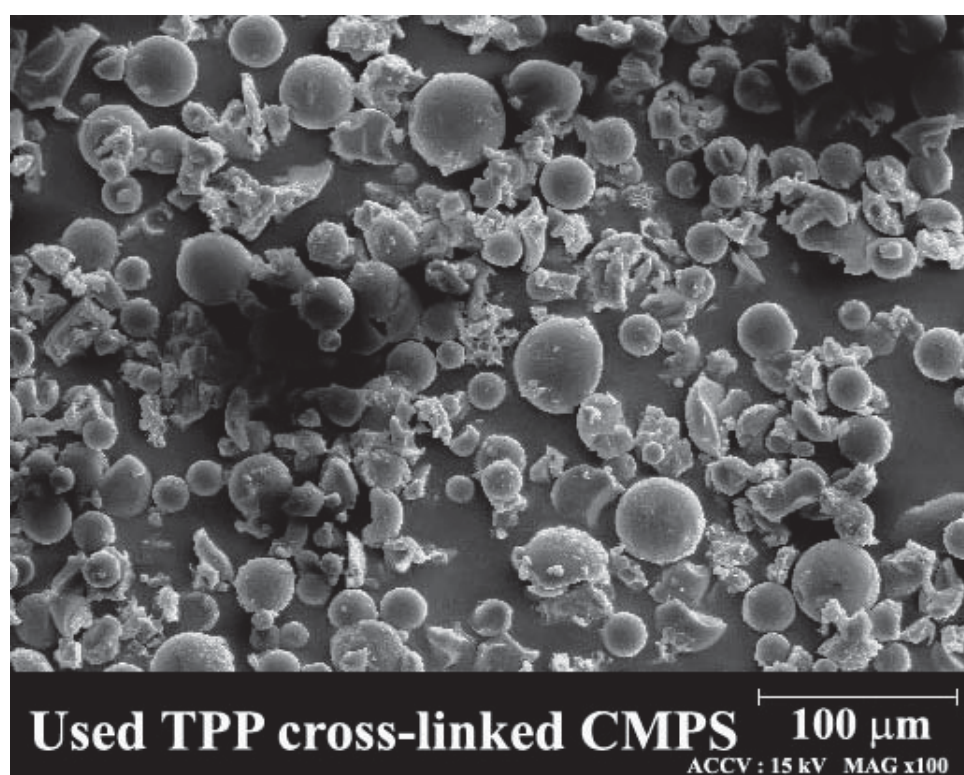
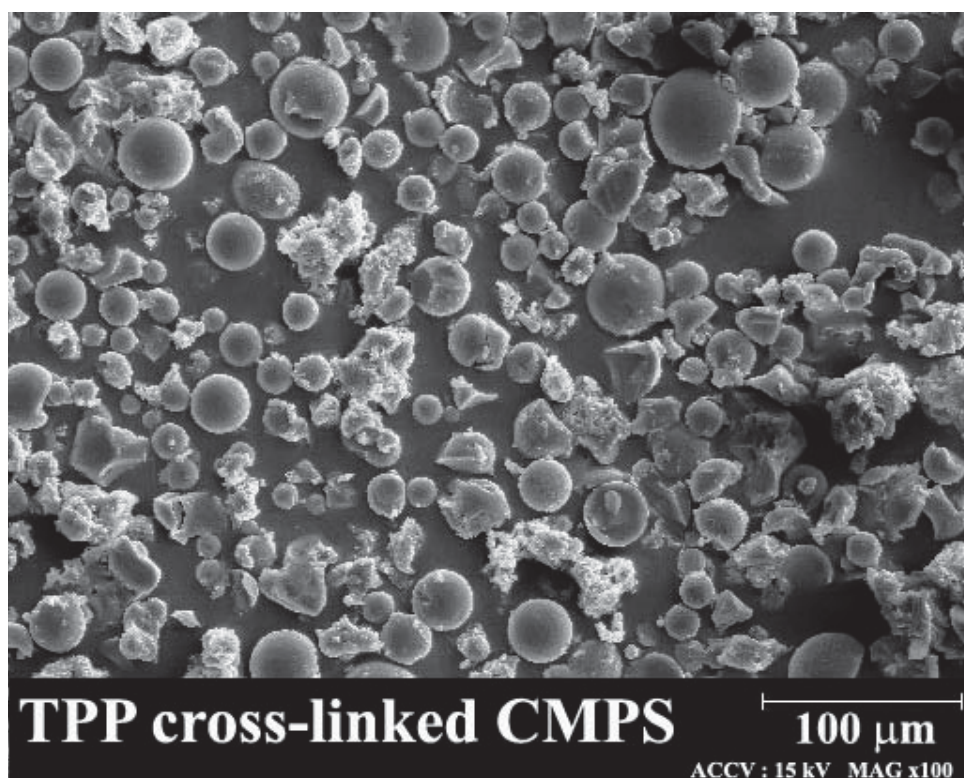
กำหนดให้มวลโมเลกุลของโซเดียมโอเลอเตต เท่ากับ 304.4 กรัมต่อโมล สารตัวอย่าง 100 กรัม

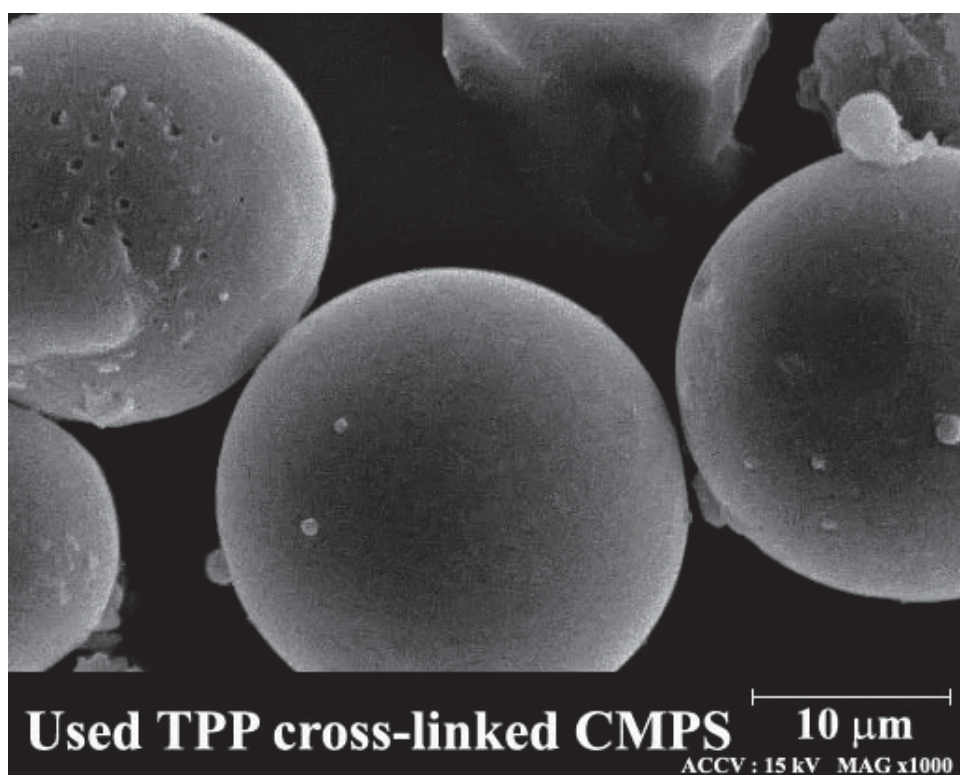
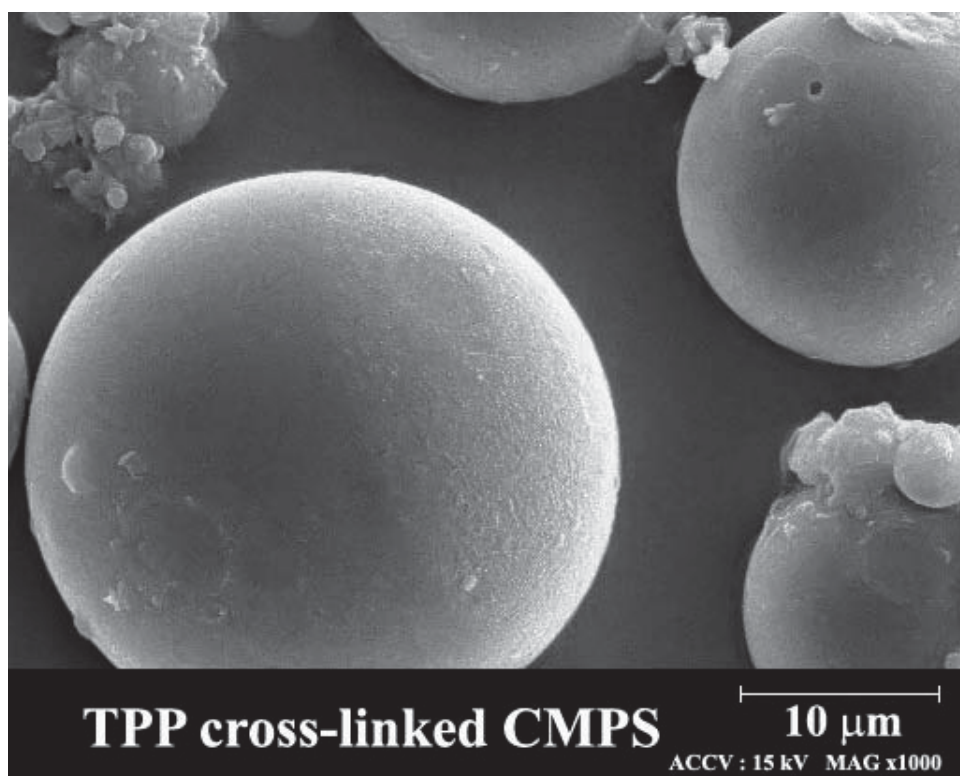
$$\begin{aligned}
 &= \frac{1.5 \text{ ml} \times 0.01 \text{ mol/L} \times 304.4 \text{ g/mol} \times 10^6 \text{ ppm}}{100 \text{ g sample} \times 1000 \text{ ml/L}} \\
 &= 45.66 \text{ ppm}
 \end{aligned}$$

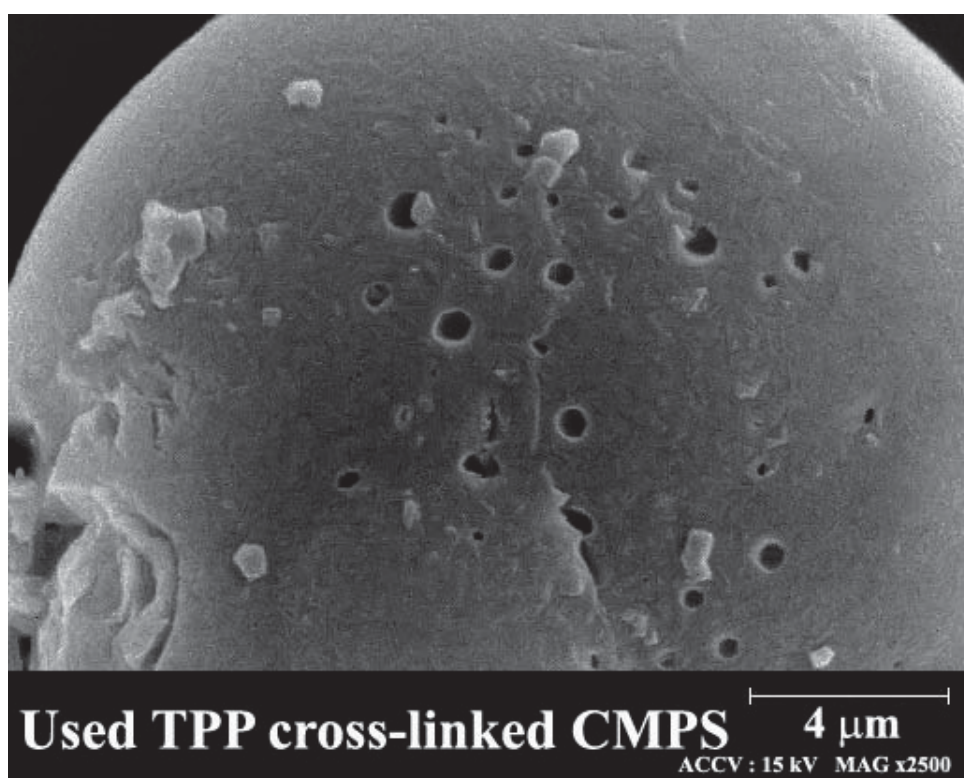
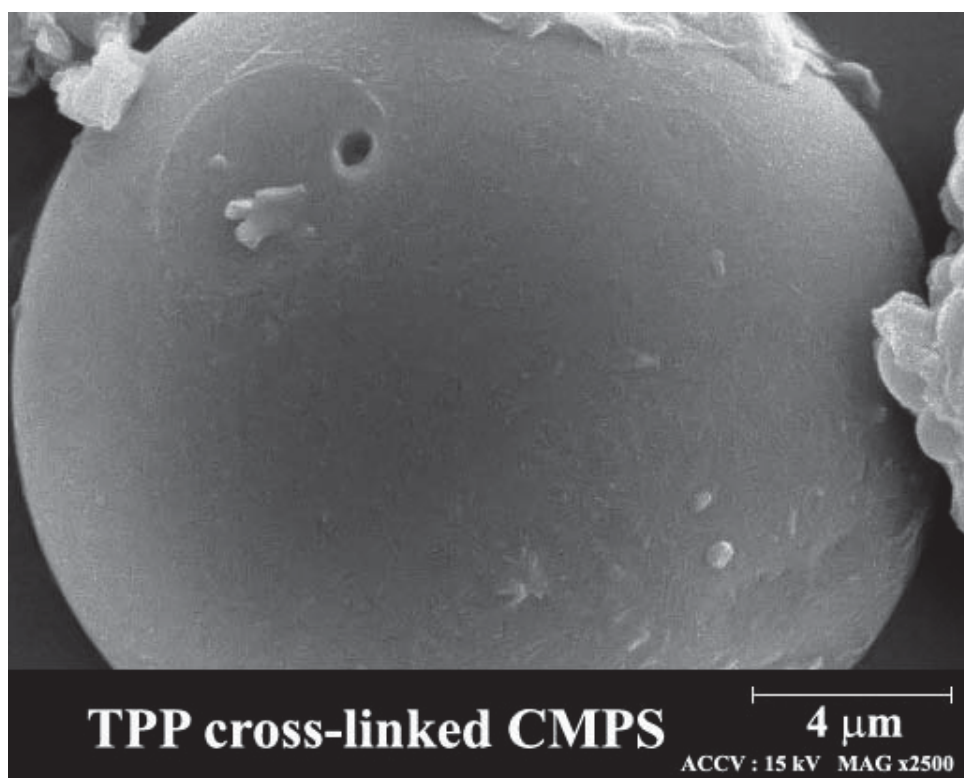
ภาคผนวก ง

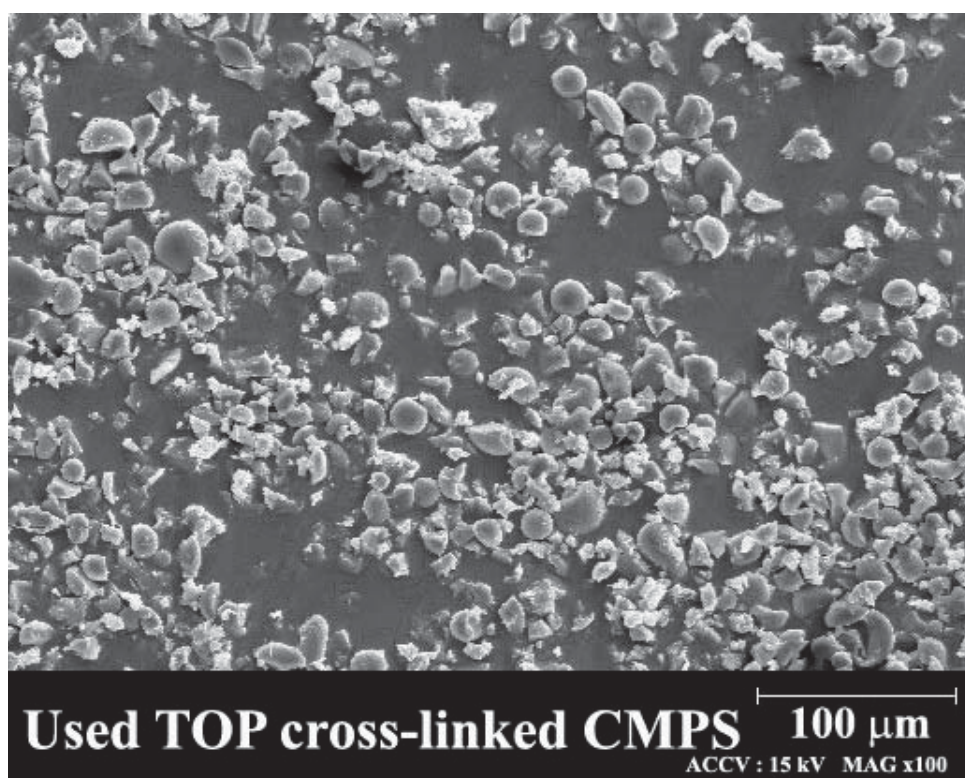
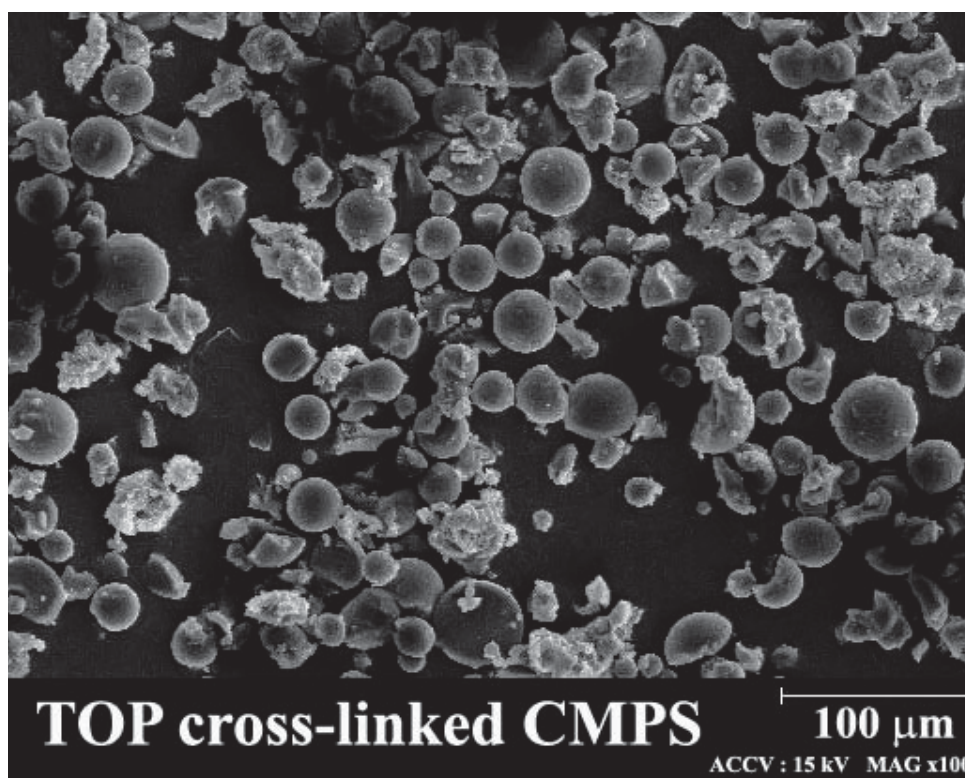
ภาพ SEM

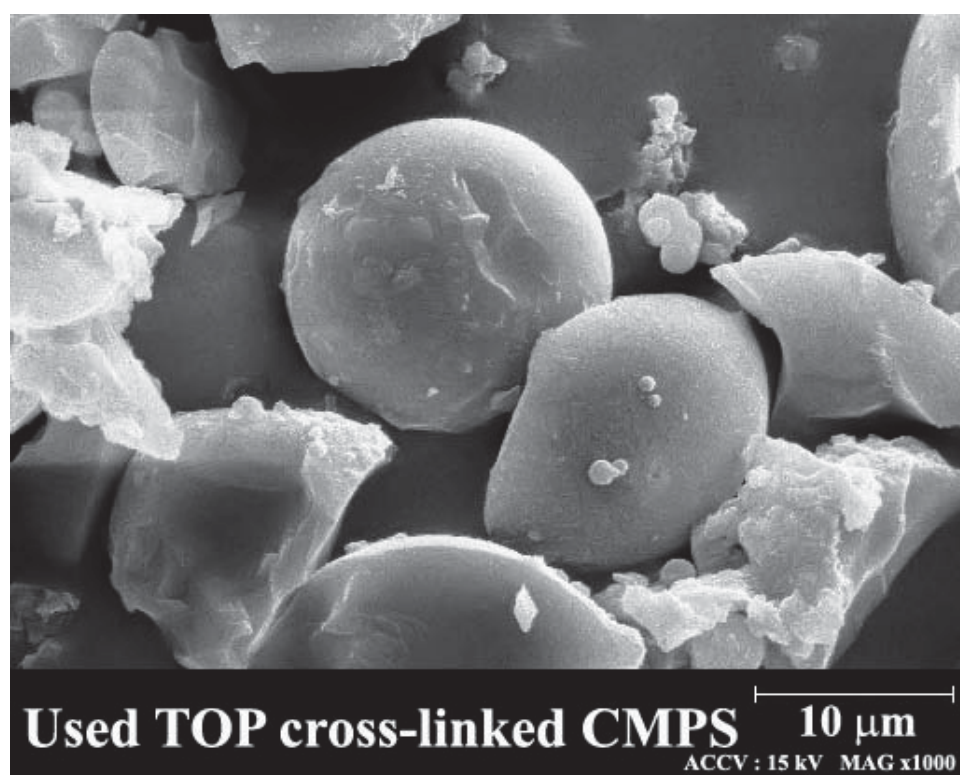
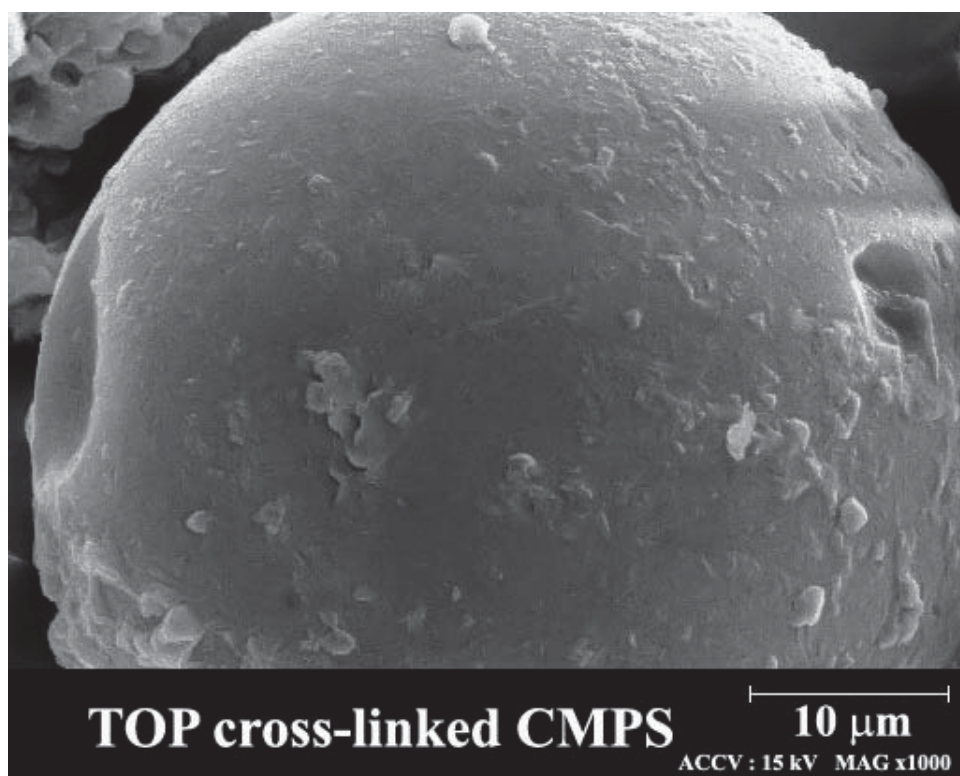


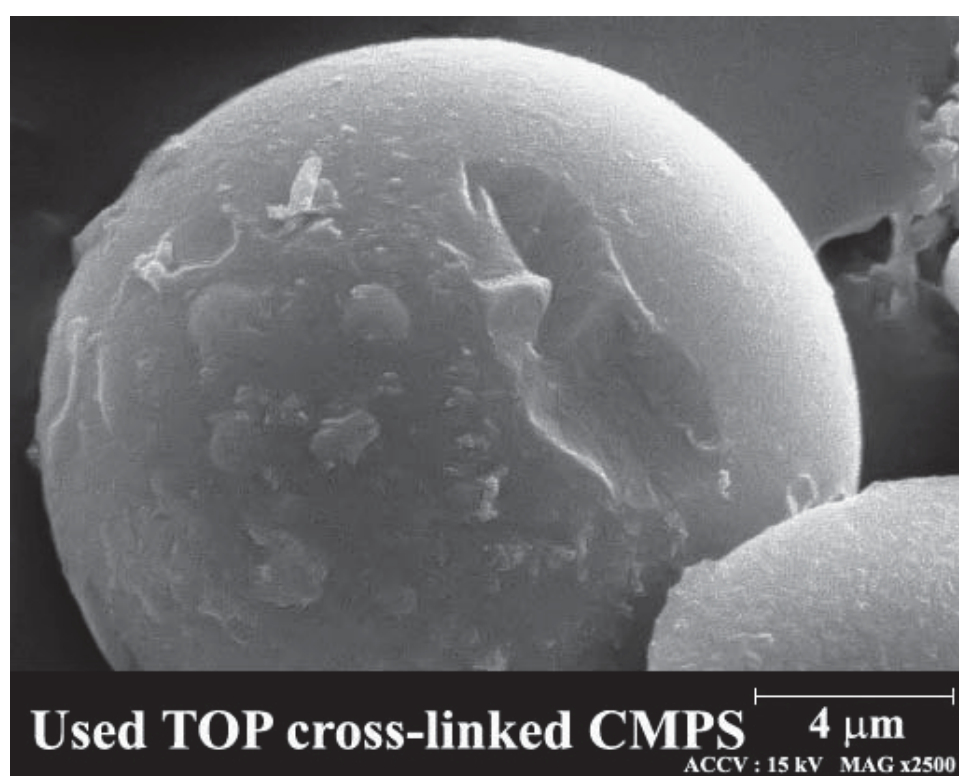
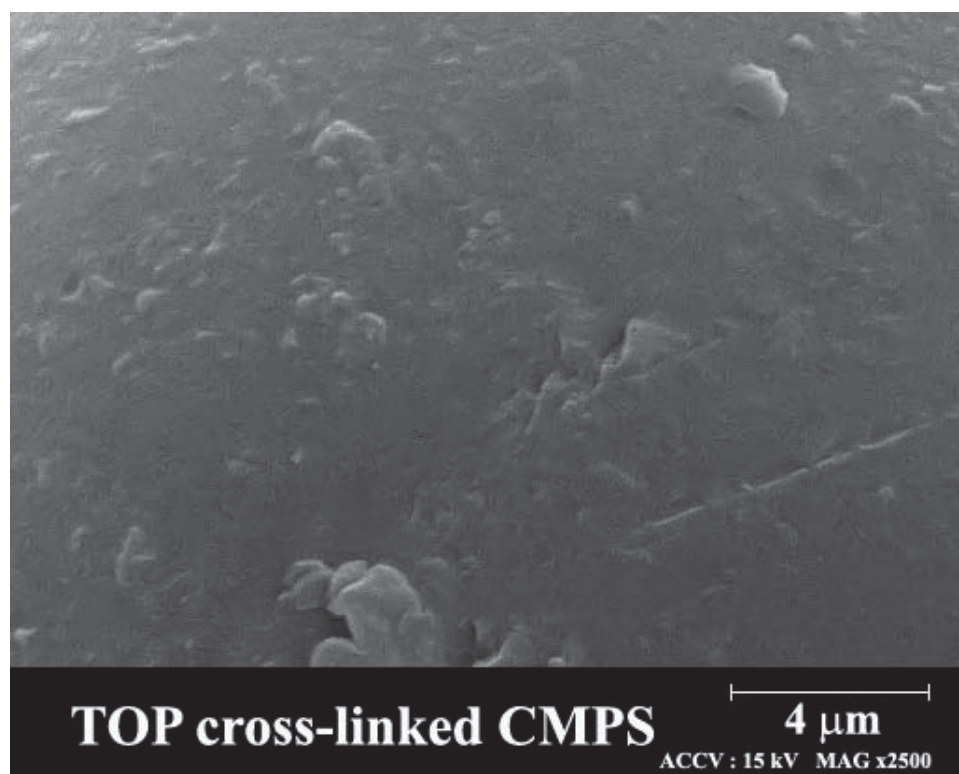


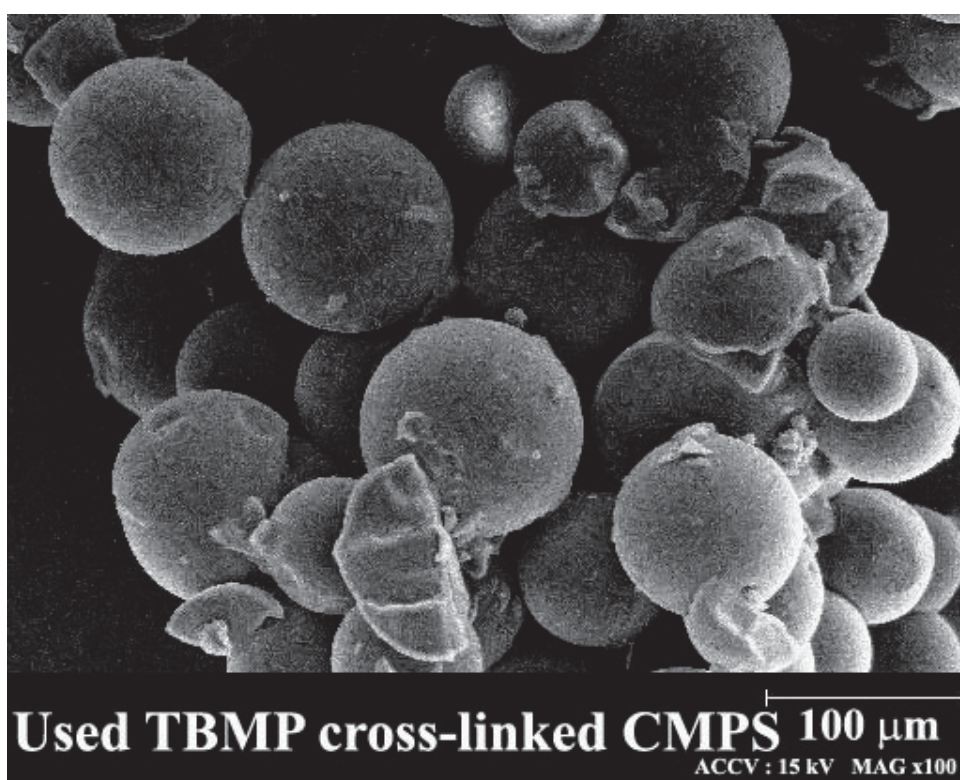
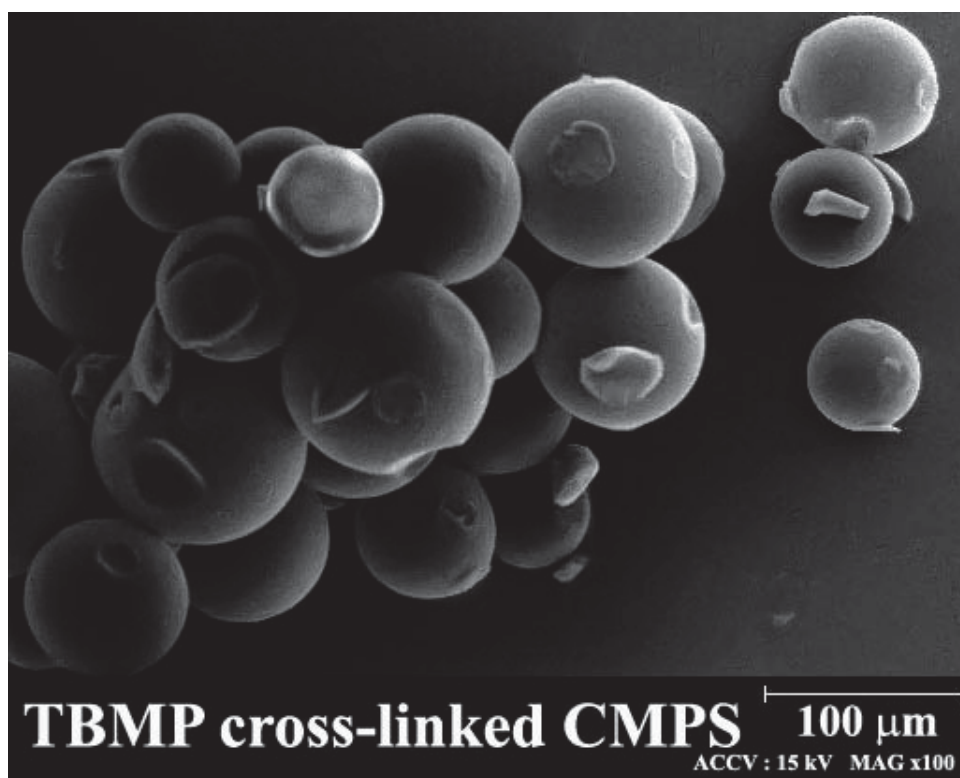


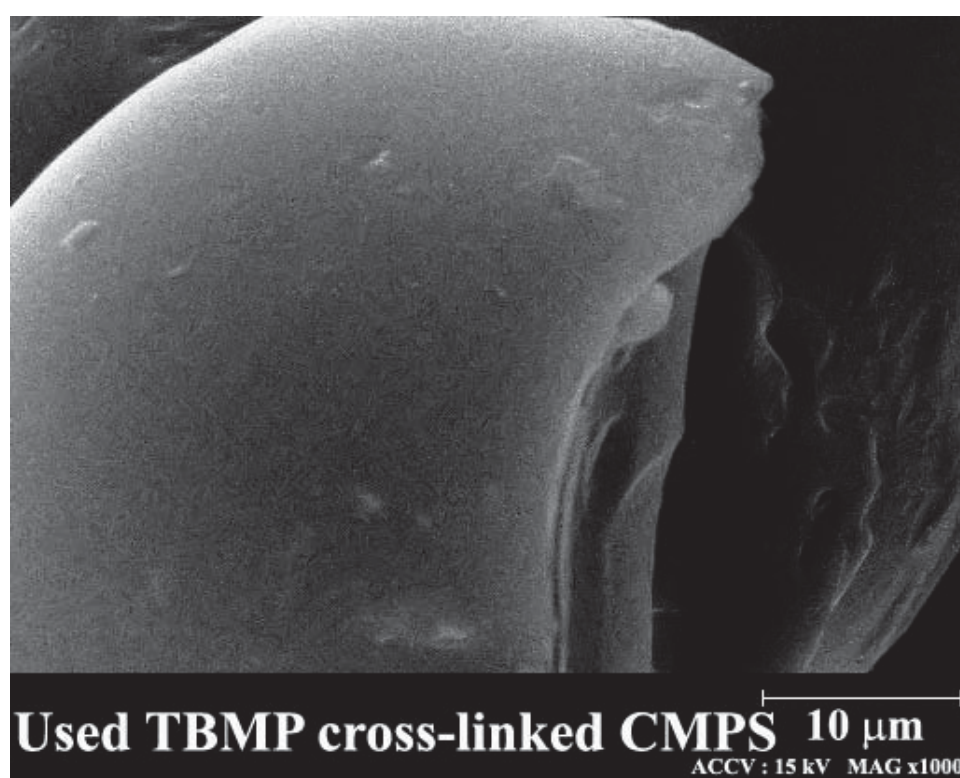
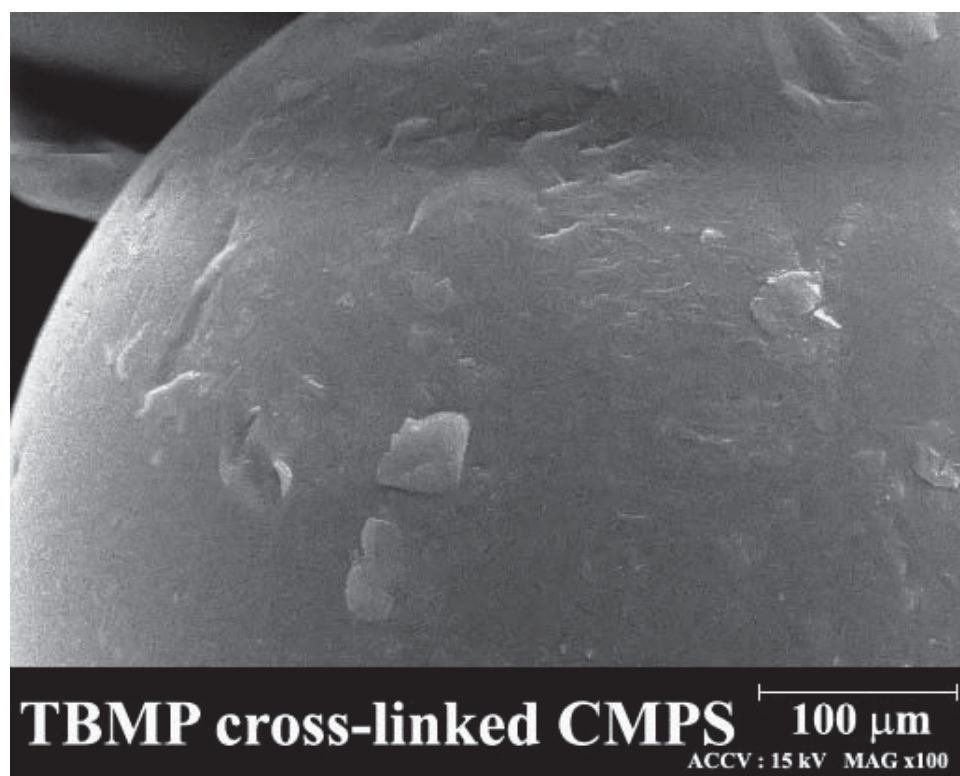


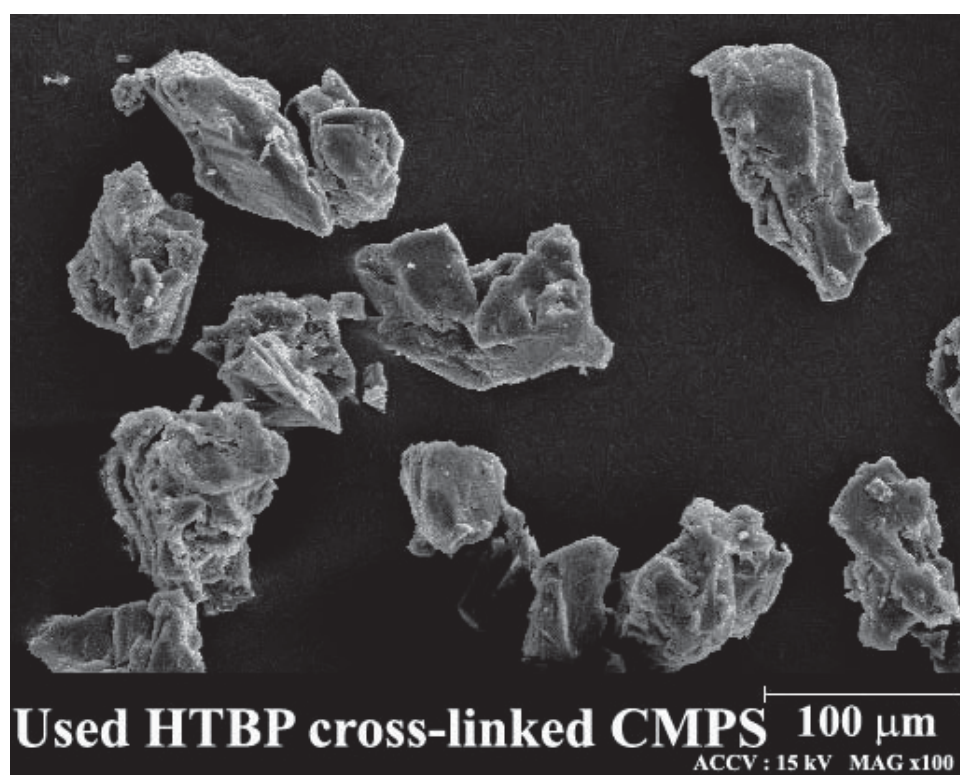
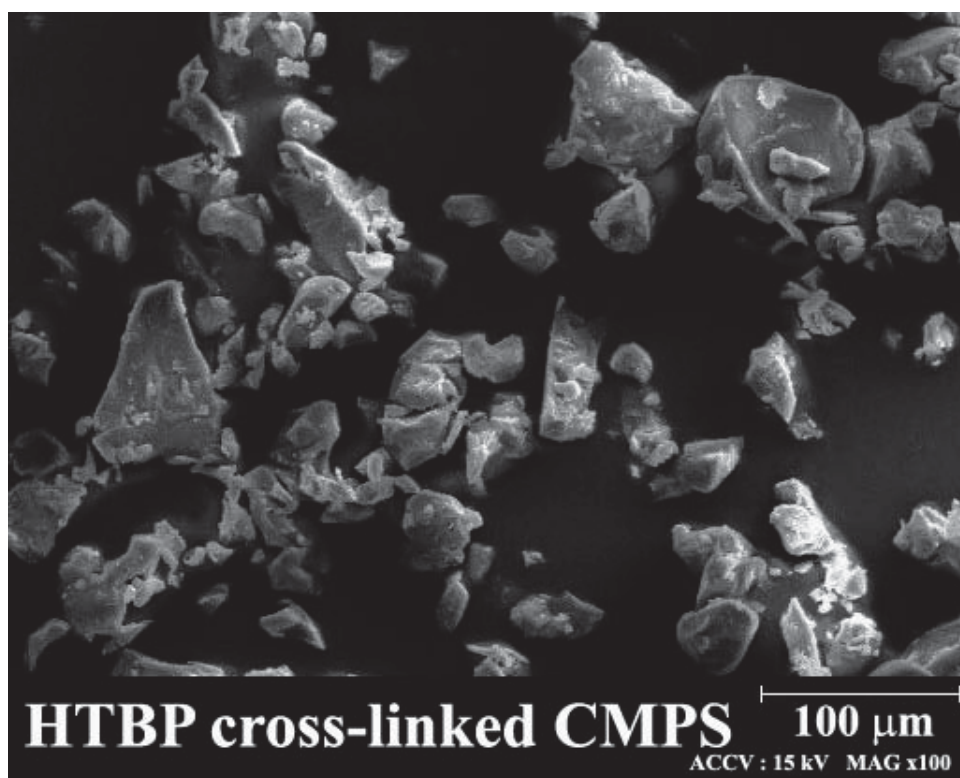


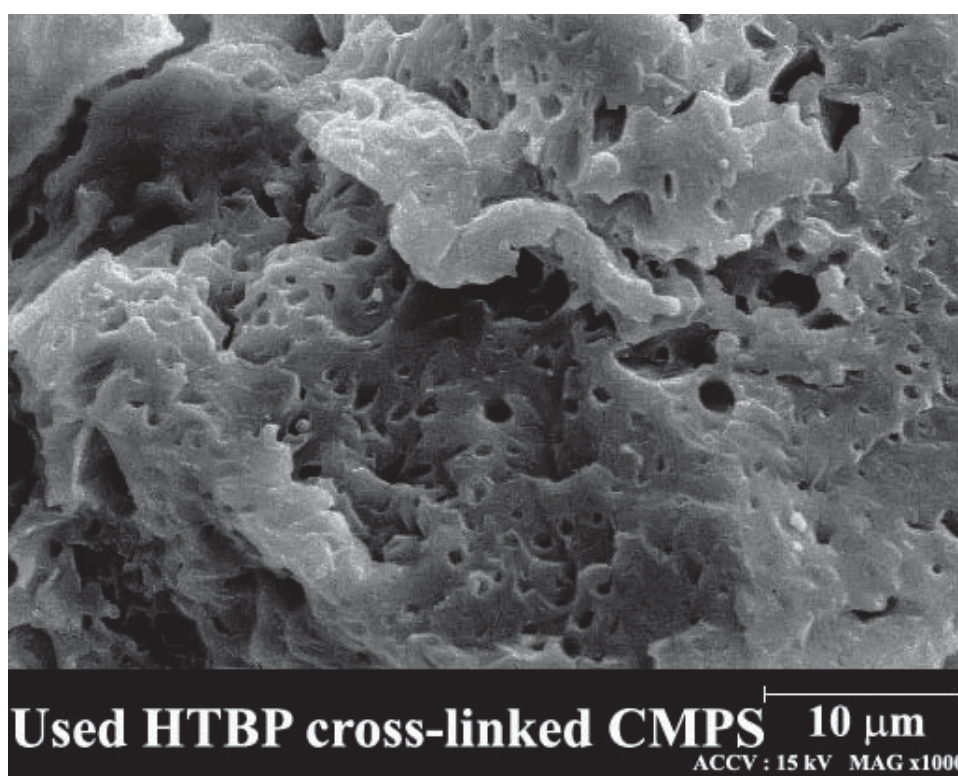
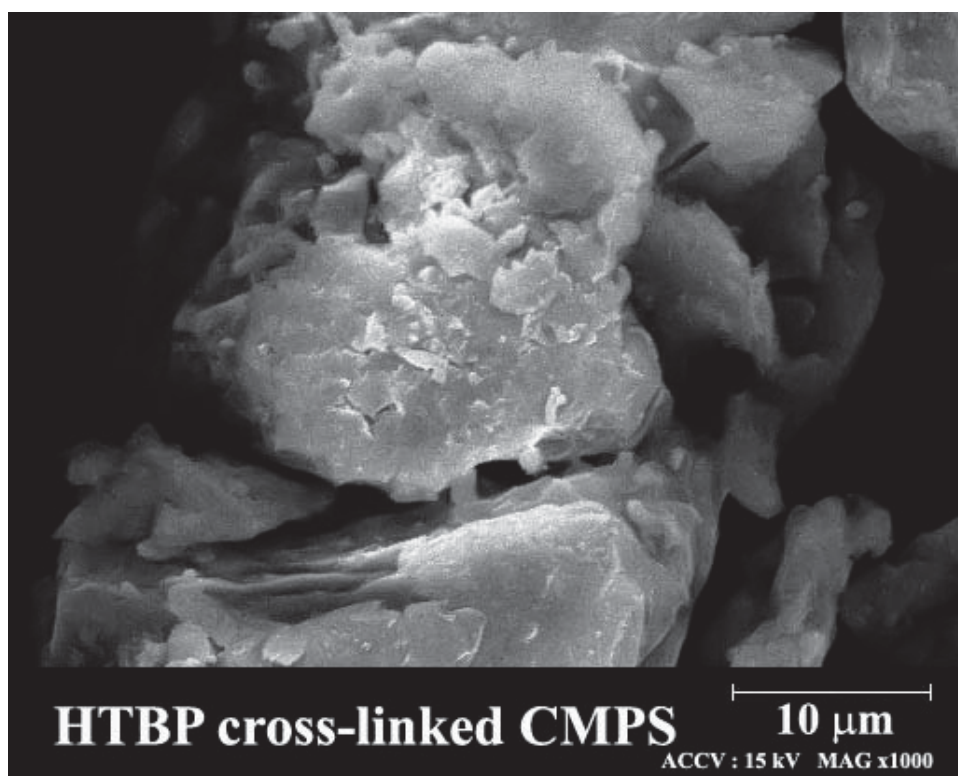


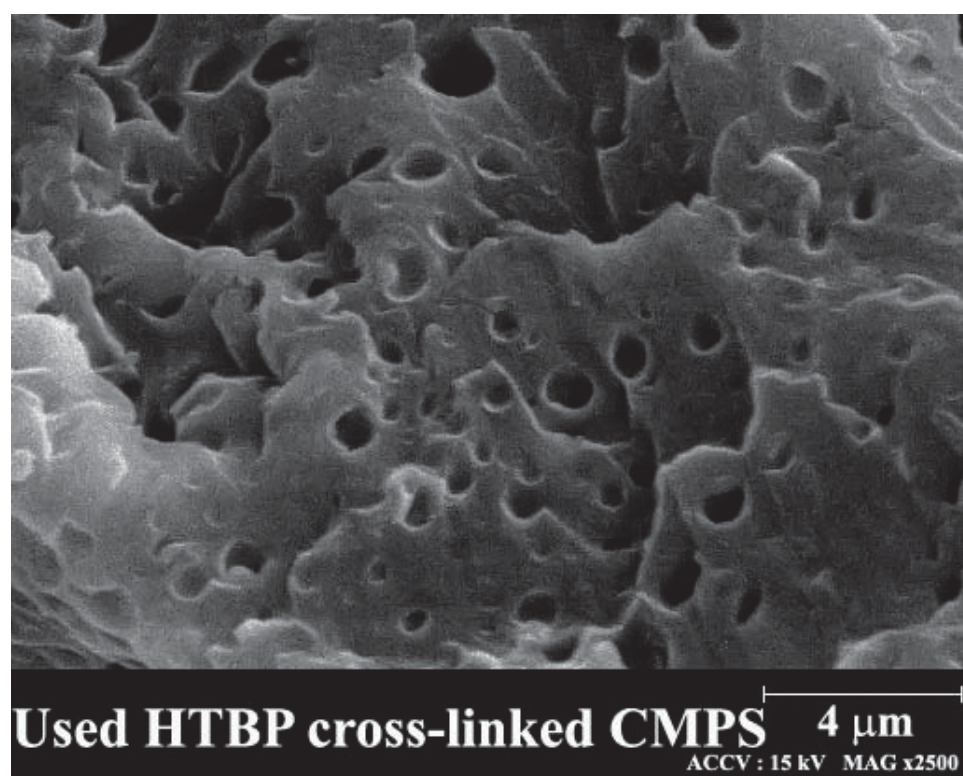
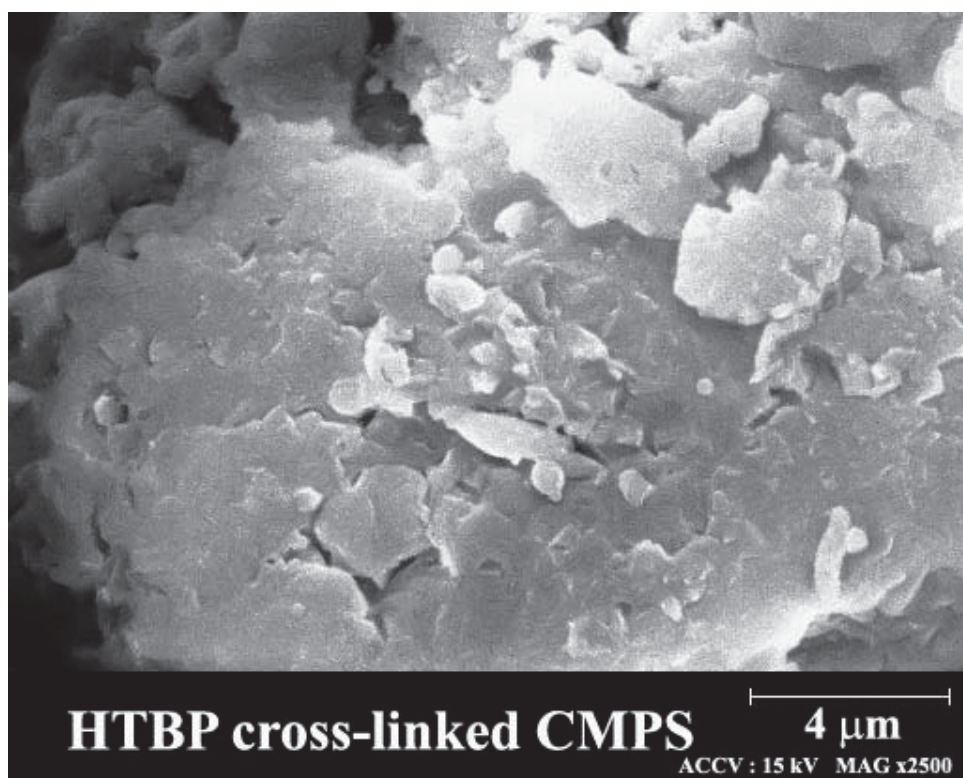










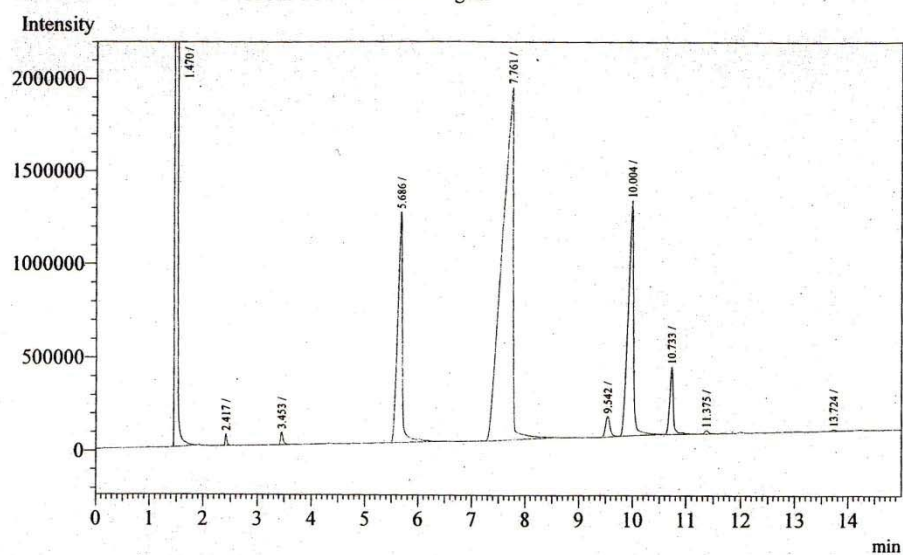


ภาคผนวก จ

ตัวอย่างการคำนวณ % FAME จากเทคนิค GC

ข้อมูลที่ได้จาก chromatogram

Analysis Date & Time : 22/2/2555 10:03:40
 User Name : Admin
 Vial# : 2
 Sample Name : 4
 Sample ID : UNK-0001
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :
 Data Name : D:\ACID\G86.gcd
 Method Name : D:\ACID\FATTY ACID-4.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	1.470	628966731.4	1094032	0.000			
2	2.417	136254	62983	0.000			
3	3.453	221198	69601	0.000			
4	5.686	7539431	1237475	0.000	S		
5	7.761	27421190	1887664	0.000			
6	9.542	655439	111915	0.000			
7	10.004	8727074	1259045	0.000	S		
8	10.733	1696508	361461	0.000	S		
9	11.375	85530	17780	0.000			
10	13.724	45823	7120	0.000			
Total		675495178	46109076				

การวิเคราะห์หาปริมาณ % FAME นั้นจะใช้ข้อมูลที่ได้จาก chromatogram มาใช้ในการคำนวณดัง
สมการที่ 4

$$\%FAME = \frac{\text{Area}_{\text{sample}}}{\text{Weight}_{\text{sample}}} \times \frac{\text{Weight}_{\text{standard}}}{\text{Area}_{\text{standard}}} \times 100$$

$$\text{Weight}_{\text{standard}} = 0.03\text{g}$$

$$\text{Weight}_{\text{sample}} = 0.05\text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Area}_{\text{sample}} &= \text{Area}_{\text{peak 2}} + \text{Area}_{\text{peak 3}} + \text{Area}_{\text{peak 4}} + \text{Area}_{\text{peak 6}} \\ &\quad + \text{Area}_{\text{peak 7}} + \text{Area}_{\text{peak 8}} \\ &= 136254 + 221198 + 27421190 + 655439 \\ &\quad + 8727074 + 1696508 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Area}_{\text{standard}} &= \text{Area}_{\text{peak 5}} \\ &= 27421190 \end{aligned}$$

$$\%FAME = 85.02\%$$

ประวัติผู้ทำวิจัย

ชื่อ-สกุล นางสาวรัชันท์ ลิทธิกัน
 ที่อยู่ 142 หมู่ที่ 1 ต.หนองหลวง อ.อุ้มผาง จ.ตาก 63170
 E-mail address sepia_in_vial@hotmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2547 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนตากพิทยาคม
 พ.ศ. 2550 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและ
 วัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์
 และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร
 พ.ศ. 2551 ศึกษาต่อในระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการ
 และวิศวกรรมพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ประวัติการฝึกงาน

พ.ศ. 2549 บริษัทศรีไทยซูเปอร์แวร์ จำกัด (มหาชน) โรงงานสุขสวัสดิ์

ทุนการศึกษาที่ได้รับระหว่างการศึกษา

พ.ศ. 2551-2553 ทุนผู้ช่วยอาจารย์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
 คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร
 วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ นครปฐม