



การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบ
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน

โดย

นายรัชชัช ชมเมือง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบ
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน

โดย
นายนราชัย ชมเมือง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์
ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

**BIODIESEL, PRODUCTION USING ANION - EXCHANGE RESINS AS PHASE
TRANSFER CATALYSTS**

By

Narachai Chommuang

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 “การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน” เสนอโดย นายณรัชย์ ชมเมือง เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปานใจ ชารัทสนวงศ์)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่.....เดือน..... พ.ศ.....

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส

อาจารย์ ดร. อำนาจ สิทธิตระกูล

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.ศศิประภา รัตนดิถ ฦ ภูเก็ต)

...../...../.....

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.อำนาจ สิทธิตระกูล)

...../...../.....

51402252 : สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

คำสำคัญ : ไบโอดีเซล/ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน

นราชัย ชมเมือง : การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผศ.ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส และ อ.ดร.อำนาจ สิทธิตระกูล. 97 หน้า.

สำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สารตั้งต้นและรีเอเจนต์ไม่สามารถผสมเข้ากันได้ พบว่าจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าเนื่องจากการแยกตัวกันระหว่างสารตั้งต้นกับรีเอเจนต์ ซึ่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันกับเมทานอลจะเกิดขึ้นก่อนข้างช้าเนื่องจากการแยกตัวกันระหว่างน้ำมันกับเมทานอล ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยใช้พอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ โดยจะทำการสังเคราะห์ตัวรองรับพอลิเมอร์เป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนและไวนิลเบนซิลคลอไรด์ โดยมีไวนิลเบนซินเป็นสารเชื่อมขวางที่มีอัตราส่วนโดยโมลของไวนิลเบนซิลคลอไรด์ต่าง ๆ จากนั้นทำการติดหมู่ฟังก์ชันกับสารประกอบไตรเอทิลเอมีน ได้แก่ ไตรเอทิลเอมีน, ไตรบิวทิลเอมีน, ไตรออกทิลเอมีน และไตรเฮกซานามีน จากการวิจัยพบว่าเมื่อปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์เพิ่มมากขึ้นจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีปริมาณแอนไอออนคลอไรด์เพิ่มมากขึ้นด้วย โดยจะมีค่ามากที่สุดอยู่ที่ $2.10 \pm 0.05 \text{ mmol/g}$ เมื่อใช้ปริมาณสไตรีน : ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ : ไคไวนิลเบนซิน เป็น 26 : 70 : 4 โดยโมล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ได้จะใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล จากผลการทดลองพบว่าตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ควอเตอร์ไนซ์ด้วยไตรเอทิลเอมีนจะให้ค่า % FAME สูงที่สุดคือ 98.17% และ %Yield 93.92% โดยใช้ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอล 1:15, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง และยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำโดยผ่านการฟื้นฟูสภาพเป็นจำนวน 4 ครั้ง รวมทั้งยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำอย่างต่อเนื่องโดยไม่สูญเสียความว่องไวในการทำปฏิกิริยา

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2554

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ 1. 2.

51402252 : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

KEY WORD : BIODIESEL/PHASE TRANSFER CATALYSTS

NARACHAI CHOMMUANG : BIODIESEL, PRODUCTION USING ANION - EXCHANGE RESINS AS PHASE TRANSFER CATALYSTS. THESIS ADVISORS : ASST.PROF.WANCHAI LERDWIJITJARUD,Ph.D/ AMNARD SITTATTRAKUL,Ph.D. 97 pp.

For chemical reactions between the immiscible reactants and reagents usually have slowly rate for the transformation reactions due to phase separation of reactants and reagents. Transesterification reaction between oil and methanol have slowly rate for the transformation due to the immiscible of oil and methanol. In this work the synthesis of anion-exchange resins were performed as polymer supported phase transfer catalyst by reaction between styrene, vinylbenzyl chloride, and divinylbenzene at various monomer molar ratio, then the resulting copolymer were quaternized with various trialkylamine : triethylamine, tributylamine, trioctylamine, and triethanolamine. The chloride ion density was found to be increased with the amount of the vinylbenzyl chloride content in the copolymer. The highest chloride anion density in the catalyst was found to be 2.10 ± 0.05 mmol/g for the one that was derived from the polymer support that was prepared by using ST : VBC : DVB of 26 : 70 : 4. Polymer supported phase transfer catalysts (PTC) were investigated as heterogeneous catalysts for the transesterification of palm oil and methanol. The results showed that polymer supported quaternized with trioctylamine has highest %FAME of 98.17 and %Yield of 93.92% with NaOH 0.5%wt of oil, oil to methanol molar ratio of 1:15, reaction temperature 60 °C, and reaction time 2.5h. In addition, polymer supported phase transfer catalysts can be reused continuously and reused for 4 times after regeneration without catalytic activity losing.

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

Student's signature

Thesis Advisors' signature 1. 2.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส และ ดร.อำนาจ สิทธิตระกูล อาจารย์ที่ปรึกษาทั้งสองท่านที่ได้ให้คำแนะนำชี้แนะแนวทางในการดำเนินงานและแก้ปัญหา ตลอดจนอาจารย์ทุกท่านที่ได้ให้คำแนะนำสั่งสอนตลอดมา

ขอบคุณ คุณพินิจ เกียนระลึกและคุณไพโรจน์ ตั้งสุขวัช ที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกทางด้านอุปกรณ์ เครื่องมือ สารเคมีต่าง ๆ รวมทั้งความช่วยเหลือทางด้านเทคนิค การซ่อมบำรุงให้เครื่องมือสามารถใช้งานได้เป็นอย่างดี

ขอบคุณพี่ ๆ ปรินญาเอก เพื่อนและน้อง ๆ ปรินญาโทที่คอยให้กำลังใจและให้คำปรึกษาในด้านต่าง ๆ ตลอดการทำงานวิจัยรวมทั้งแบ่งปันสิ่งต่าง ๆ จนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงมาด้วยดี

ขอขอบคุณทุนการศึกษาและทุนสนับสนุนจากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากรและศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติ ด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

ท้ายที่สุดนี้ขอกราบขอบพระคุณพ่อและแม่ที่ได้อบรมสั่งสอนเลี้ยงดูข้าพเจ้าอย่างดีที่สุด ให้กำลังใจตลอดจนดูแลในทุกๆ สิ่งจนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และเหลือสิ่งอื่นใดประโยชน์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากวิทยานิพนธ์นี้ ย่อมเป็นผลมาจากความกรุณาของทุกท่านที่กล่าวมาข้างต้น ผมขอขอบพระคุณทุกท่านจากใจจริงไว้ ณ โอกาสนี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ณ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
แนวคิดงานวิจัย.....	3
ขอบเขตและข้อจำกัดงานวิจัย.....	4
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับน้ำมันไบโอดีเซล.....	5
เทคนิคการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล.....	7
การนำมาใช้โดยตรงหรือนำไปผสม.....	9
ไมโครอิมัลชัน.....	10
กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน.....	10
การทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤติ.....	11
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	12
ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	13
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์.....	13
ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด.....	13
ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทอัลคาไลน์.....	15
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์.....	17
ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์.....	20

บทที่	หน้า
	ปัจจัยที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน..... 20
	ปริมาณกรดไขมันอิสระ..... 21
	ปริมาณความชื้นที่อยู่ในน้ำมัน..... 22
	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา..... 22
	อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์..... 22
	ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 23
	เวลาในการทำปฏิกิริยา..... 23
	ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนอิเล็กตรอน..... 24
	ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนอิเล็กตรอน..... 28
3	วิธีการดำเนินงานวิจัย..... 31
	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง..... 31
	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง..... 32
	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์..... 33
	วิธีดำเนินงานวิจัย..... 33
	การทำมอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์..... 33
	การสังเคราะห์ตัวรองรับคอลลอยด์โรเมทิลเลเตดสไตรีนไดไวนิล
	เบนซีนโคพอลิเมอร์..... 34
	การหาปริมาณคอลลอยด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์โดยวิธี
	ตัดแปลงของโวลาร์ด..... 35
	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชัน..... 36
	การหาปริมาณแอนไอออนคอลลอยด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี
	ตัดแปลงของโวลาร์ด..... 36
	การสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยา
	ทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน..... 37
	การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ..... 38
	การวิเคราะห์หาปริมาณ % fatty acid methyl ester (%FAME)..... 38
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง..... 40
	การทำมอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์..... 40

บทที่	หน้า
การสังเคราะห์ตัวรองรับคลอโรเมทิลเลเตคสไตรีนไดไวนิลเบนซีน	
โคพอลิเมอร์.....	41
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชัน.....	44
การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR.....	45
การพิสูจน์เอกลักษณ์ของมอนอเมอร์.....	45
การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวรองรับพอลิเมอร์.....	46
การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค TGA.....	50
การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	50
การหาปริมาณคลอไรด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์โดยวิธีดัดแปลง	
ของโวลาร์ด.....	52
การหาปริมาณแอนไอออนคลอไรด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดย	
วิธีดัดแปลงของโวลาร์ด.....	53
การสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	56
การศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน,	
ไดไวนิลเบนซิลคลอไรด์และไดไวนิลเบนซีนที่มีผลต่อการเร่ง	
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	59
การศึกษาอิทธิพลของชนิดของหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบเอมีน	
ที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	61
การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์	
เอสเทอริฟิเคชัน.....	63
การศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่	
มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	65
การศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา	
ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	67
การศึกษาอิทธิพลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาซ้ำ.....	69
การศึกษาอิทธิพลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา	
ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	72

บทที่	หน้า
5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ..... 74
	สรุปผลการทดลอง..... 74
	ข้อเสนอแนะ..... 75
บรรณานุกรม.....	76
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก ข้อมูลดิบที่ได้จากการทดลอง.....	80
ภาคผนวก ข การคำนวณที่ใช้ในการทดลอง.....	92
ประวัติผู้วิจัย.....	97

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	แสดงสมบัติทั่วไปของน้ำมันไบโอดีเซล.....	6
2	แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของไบโอดีเซลกับน้ำมันดีเซล.....	7
3	แสดงข้อดีข้อเสียของกระบวนการต่าง ๆ ที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล.....	8
4	แสดงอุณหภูมิและความดันวิกฤติของแอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ.....	11
5	แสดงการเปรียบเทียบการผลิตไบโอดีเซลระหว่างกระบวนการ ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันกับการทำปฏิกิริยากับเมทานอลที่อยู่ใน สถานะเหนือวิกฤติ.....	12
6	แสดงข้อดีข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆสำหรับการผลิต ไบโอดีเซลผ่านทางปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	18
7	แสดงอัตราส่วนโดยโมลของมอนอเมอร์ที่ใช้ที่อัตราส่วนต่าง ๆ.....	35
8	แสดงชนิดของสารประกอบเอมีนที่ใช้และสถานะในการทดลอง.....	36
9	แสดงสถานะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	38
10	แสดงสถานะที่ใช้ในการทดสอบ GC.....	39
11	แสดงเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของตัวรองรับพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้.....	41
12	แสดงปริมาณคลอไรด์ที่อยู่ในตัวรองรับพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน โดยโมลต่าง ๆ ของมอนอเมอร์.....	52
13	แสดงปริมาณคลอไรด์ไอออนที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Q-trioctylamine.....	54
14	แสดงปริมาณคลอไรด์ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด.....	54
15	แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจนของตัวเร่ง ปฏิกิริยา Q-tributylamine.....	55
16	แสดงสมบัติของน้ำมันปาล์มโอเลอินที่ใช้.....	57
17	แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ และไดไวนิลเบนซีนที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์ เอสเทอริฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วน โดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ควอเตอร์ไนซ์ด้วย trioctylamine.....	59

ตารางที่	หน้า
18	แสดงอิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 1.5 ชั่วโมง และมีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 %โดยโมล..... 61
19	แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 40°C, 50°C และ 60 °C, เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ควอเตอร์ไนซ์ด้วย trioctylamine ที่มีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 โมล% 63
20	แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อุณหภูมิ 60 °C , เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ควอเตอร์ไนซ์ด้วย trioctylamine ที่มีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 โมล% 65
21	แสดงผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อุณหภูมิ 60°C และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:15..... 67
22	แสดงผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Q-trioctylamine ที่มีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 โมล%ร่วมกับการใช้ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อุณหภูมิ 60°C และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:15..... 68
23	แสดงผลการนำตัวเร่งกลับมาใช้ซ้ำโดยผ่านการฟื้นฟูสภาพ..... 70
24	แสดงปริมาณคลอไรด์แอนไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านการฟื้นฟูสภาพ..... 70
25	แสดงผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องโดยไม่มีการฟื้นฟูสภาพ..... 71
26	แสดงอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน..... 72

ตารางที่		หน้า
27	แสดงข้อมูลที่ได้จากการสังเคราะห์ตัวรองรับพอลิเมอร์คลอโรเมทิลเลตเตดสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์.....	80
28	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์ในตัวรองรับพอลิเมอร์โดยวิธีคัดแปลงของโวลาร์ด.....	80
29	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีคัดแปลงของโวลาร์ด.....	81
30	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควอเตอร์ไนซ์ด้วย trioctylamine โดยวิธีคัดแปลงของโวลาร์ด.....	82
31	แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของไวนิลเบนซิลคลอไรด์ที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการควอเตอร์ไนซ์ด้วย trioctylamine 4 wt% ของน้ำมันและใช้ปริมาณ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน.....	83
32	แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลที่ปริมาณ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมันและใช้อัตราส่วนโดยโมลของไดไวนิลเบนซีน 50%	84
33	แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 wt% ของน้ำมันและใช้ปริมาณ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Q-trioctylamine	85
34	แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 wt% ของน้ำมัน และใช้ปริมาณ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Q-trioctylamine	86

ตารางที่	หน้า
35	แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 wt% ของน้ำมันและใช้ปริมาณ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Trioctylamine..... 87
36	แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 wt% ของน้ำมันและใช้ปริมาณ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน ไม่ใช้ตัวเร่ง..... 88
37	แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ โดยผ่านการฟื้นฟูสภาพ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควอเตอร์ไนซ์ด้วย Trioctylamine , อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันกับเมทานอล 1:15, อุณหภูมิ 60 C°, เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง..... 88
38	แสดงข้อมูลการหาปริมาณคลอไรด์ไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควอเตอร์ไนซ์ด้วย Trioctylamine , อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันกับเมทานอล 1:15, อุณหภูมิ 60 C°, เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง..... 89
39	แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล โดยใช้ปริมาณ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควอเตอร์ไนซ์ด้วย trioctylamine ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอล 1:15 เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง..... 90
40	แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาอิทธิพลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำอย่างต่อเนื่องโดยไม่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2 wt% ของน้ำมันและใช้ปริมาณ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Trioctylamine , อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันกับเมทานอล 1:15, อุณหภูมิ 60 C°, เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง ไม่ได้ทำการฟื้นฟูสภาพ..... 90

ตารางที่		หน้า
41	ตารางแสดงข้อมูลการหาปริมาณคลอไรด์แอนไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่าน การฟื้นฟูสภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควอเตอร์ไนซ์ด้วย trioctylamine , อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันกับเมทานอล 1:15, อุณหภูมิ 60 C°, เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง.....	90

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	แสดงปริมาณความต้องการใช้น้ำมันในแต่ละปี.....	1
2	แสดงกลไกการแตกสลายด้วยความร้อนของน้ำมัน.....	11
3	แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันกับแอลกอฮอล์.....	12
4	แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับ แอลกอฮอล์โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
5	แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันกับแอลกอฮอล์ โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
6	แสดงขั้นตอนการเกิดไบโอดีเซลจากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันหรือ ไขมันกับแอลกอฮอล์.....	20
7	แสดงการเกิดปฏิกิริยาสaponification.....	21
8	แสดงผลของปริมาณกรดไขมันอิสระต่อผลผลิตของไบโอดีเซลโดยใช้เบส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
9	แสดงกลไกการทำงานของ Phase Transfer Catalysts.....	24
10	แสดงกลไกการแพร่ของสารในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 1-Chlorooctane และสารละลาย Sodium cyanide โดยใช้ Phase Transfer catalyst.....	25
11	แสดงส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนอิเล็กตรอน.....	26
12	แสดงการสกัดแยกตัวหน่วงปฏิกิริยาออกจากมอนอเมอร์.....	40
13	แสดงโครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ที่ใช้.....	41
14	แสดงกลไกการเกิด free radical random copolymerization ระหว่าง สไตรีน, ไวนิลเบนซิลคลอไรด์และไดไวนิลเบนซีน.....	42
15	แสดงปฏิกิริยาเทอร์พอลิเมอไรเซชันระหว่าง ST, VBC และ DVB.....	43
16	แสดงโครงสร้างทางเคมีของคลอโรเมทิลเตตระสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีน โคพอลิเมอร์.....	43
17	แสดงปฏิกิริยาควอเตอร์ไรไนเซชันระหว่างตัวรองรับพอลิเมอร์ กับสารประกอบเอมีน.....	44
18	แสดงโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง.....	45
19	แสดง FTIR spectrum ของมอนอเมอร์ที่ใช้.....	45
20	แสดง FTIR spectrum ของตัวรองรับพอลิเมอร์.....	47

ภาพที่		หน้า
21	แสดง SEM micrographs ของพื้นผิวภายนอกของตัวรองรับพอลิเมอร์.....	48
22	แสดงการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค FTIR.....	49
23	แสดงผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค TGA.....	51
24	แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับใช้ในการไทเทรตตัวรองรับพอลิเมอร์ ด้วยวิธีตัดแปลงของโวลาร์ด.....	52
25	แสดงการเกิดปฏิกิริยาสำหรับใช้ในการไทเทรตตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย วิธีตัดแปลงของโวลาร์ด.....	53
26	แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	57
27	แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน.....	58
28	แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์และ ไดไวนิลเบนซีนที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิ เคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ควอเตอร์ไนซ์ด้วย trioctylamine.....	60
29	แสดงอิทธิพลของชนิดของสารประกอบเอมีนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ความ เข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมัน ต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 1.5 ชั่วโมง และมีปริมาณไวนิล เบนซิลคลอไรด์ 50 % โดยโมล.....	62
30	แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริ ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 40°C, 50°C และ 60 °C , เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ควอเตอร์ไนซ์ด้วย trioctylamine ที่มี ปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 โมล%	64

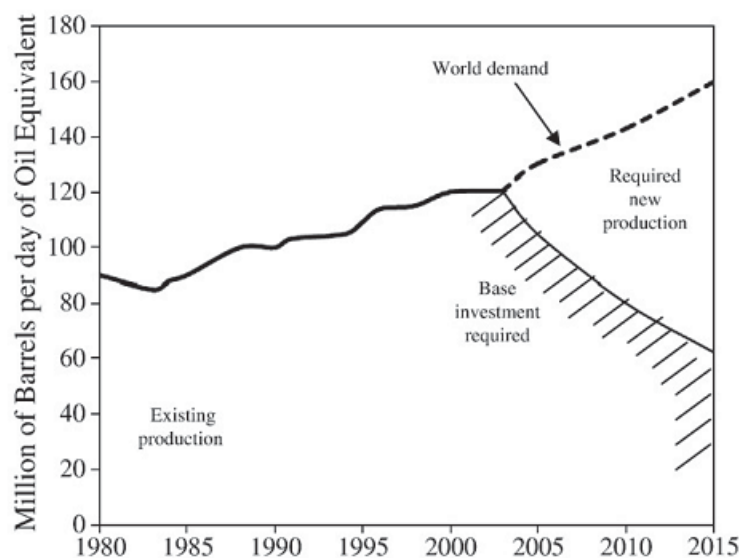
ภาพที่		หน้า
31	แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่มีผลต่อ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อ เมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ตัวรองรับ พอลิเมอร์ควอเตอร์ไนซ์กับ trioctylamine ที่มีปริมาณไวนิล เบนซิลคลอไรด์ 50 โมล%	66
32	แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเร่งปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	68
33	แสดงตัวอย่าง GC Chromatogram ที่ได้จากการทดสอบน้ำมันไบโอดีเซล.....	95

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากปัจจุบันความเจริญก้าวหน้าทางด้านเศรษฐกิจและเทคโนโลยีได้ดำเนินไปอย่างรวดเร็วและส่งผลให้มีอัตราการใช้เชื้อเพลิงเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบันส่วนใหญ่จะเป็นเชื้อเพลิงที่ได้จากฟอสซิลได้แก่ น้ำมันดิบ, ก๊าซธรรมชาติและถ่านหิน แต่เนื่องจากปัจจุบันพบว่าอัตราความต้องการใช้น้ำมันดิบเพิ่มสูงขึ้นทุกปีแต่ปริมาณของน้ำมันดิบนั้นมีอยู่อย่างจำกัด ดังแสดงในภาพที่ 1 ส่งผลให้เชื้อเพลิงที่ได้จากฟอสซิลอาจจะหมดไปได้ในอนาคตอันใกล้นี้ประกอบกับราคาของน้ำมันดิบที่เพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นปัจจุบันจึงได้มีการวิจัยเพื่อหาพลังงานทางเลือกใหม่เพื่อนำมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงที่ได้จากฟอสซิลเพิ่มมากขึ้น เช่น พลังงานนิวเคลียร์, พลังงานน้ำ, พลังงานลม, พลังงานที่ได้จากทรัพยากรชีวมวลและพลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น



ภาพที่ 1 แสดงปริมาณความต้องการใช้น้ำมันในแต่ละปี [1]

ปัจจุบันนักวิจัยพยายามที่จะผลิตพลังงานทดแทนขึ้นมา ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นเชื้อเพลิงไบโอดีเซล เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพและสามารถสร้างทดแทนได้ทำให้ไม่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอีกทั้งสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลยังใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล ซึ่งในการผลิตนั้นจะนำเอาน้ำมันพืชหรือไขมันจากสัตว์มาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (ไบโอดีเซล) กับกลีเซอรอล ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นั้นส่วนใหญ่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบสจำพวกอัลคาไลน์ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสนี้จะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างรวดเร็วและเกิดปฏิกิริยาได้ค่อนข้างสมบูรณ์ แต่มีข้อจำกัดในเรื่องของปริมาณความชื้นและปริมาณกรดไขมันอิสระที่อยู่ในระบบเพราะจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือการเกิดสบู่ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอกพันธ์ที่เป็นกรด เช่น กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก ถึงแม้ว่าจะสามารถใช้กับระบบที่มีน้ำและกรดไขมันอิสระสูงได้แต่มีข้อเสียในเรื่องของการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ค่อนข้างนานรวมทั้งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอกพันธ์นั้นจำเป็นจะต้องมีขั้นตอนการล้างเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์เพื่อให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ ซึ่งจะต้องใช้น้ำในปริมาณที่มากและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในเรื่องของน้ำเสียที่ปล่อยออกมา รวมทั้งทำให้เสียค่าใช้จ่ายเพิ่มมากขึ้น

จากข้อเสียดังกล่าวจึงได้มีการพัฒนาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์เพื่อลดการเกิดสบู่ รวมทั้งสามารถแยกเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้ง่ายทำให้น้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงและลดปัญหาที่มีต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ชนิดหนึ่งที่สามารถนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ก็คือ เรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบ โดยเรซินชนิดนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยมีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ (polymer supported phase-transfer catalysts) ซึ่งจะช่วยแก้ปัญหาการเกิดปฏิกิริยาของสารที่อยู่แยกกันระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์ โดยช่วยให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเกิดได้รวดเร็วขึ้นและทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เช่น สบู่ได้น้อย นอกจากนี้ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปผ่านกระบวนการฟื้นฟูสภาพเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกหลายครั้งโดยไม่สูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบสำหรับใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณส่วนของว่องไวและโครงสร้างทางเคมีของตำแหน่งกระตุ้นที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
3. เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา, สัดส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันปาล์มและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
4. ศึกษาความสามารถในนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

แนวคิดงานวิจัย

เนื่องจากการผลิตไบโอดีเซลนั้นสามารถผลิตได้หลายวิธีแต่วิธีที่ได้รับความนิยมมากที่สุดและให้ไบโอดีเซลที่มีสมบัติใกล้เคียงน้ำมันดีเซลมากที่สุดในปัจจุบันคือ การผลิตโดยการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันหรือไขมันกับแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทวิวิธพันธุ์จะมีข้อดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์เนื่องจากแยกตัวเร่งออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายและสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้จึงไม่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมและไม่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ไม่ก่อให้เกิดสบู่ขึ้น โดยในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดเรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบโดยการนำพอลิเมอร์มาใช้เป็นตัวรองรับและทำการติดหมู่ฟังก์ชันที่สามารถทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนลบได้ แล้วนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอล โดยจะมีการปรับเปลี่ยนปริมาณของตำแหน่งที่ว่องไว (active site) และโครงสร้างทางเคมีของตำแหน่งกระตุ้นเพื่อศึกษาอิทธิพลที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและผลผลิตที่ได้ รวมทั้งประสิทธิภาพในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

ขอบเขตและข้อจำกัดงานวิจัย

1. พอลิเมอร์ที่ใช้เป็นตัวรองรับสังเคราะห์มาจากโคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนและไวนิลเบนซิลคลอไรด์โดยใช้ไคไวนิลเบนซีนเป็นสารเชื่อมขวาง
2. สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเป็นเรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบเป็นสารประกอบประเภทเอมีน
3. ใช้น้ำมันปาล์มโอเลอินและเมทานอลเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซล
4. ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 wt% ของน้ำมันที่ใช้

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาและเก็บข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการทดลอง
3. จัดหาอุปกรณ์และสารเคมี
4. ดำเนินงานวิจัย
 - 4.1 สังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ใช้เป็นตัวรองรับ
 - 4.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบ
 - 4.3 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้
 - 4.4 ศึกษาอิทธิพลต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อผลผลิตไบโอดีเซลที่ได้
5. วิเคราะห์ผลงานวิจัยที่ได้
6. สรุปผลงานวิจัย
7. รายงานผลงานวิจัย

ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบสำหรับใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้
2. สามารถอธิบายถึงอิทธิพลของปัจจัยทางโครงสร้างเคมีที่ส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม
3. สามารถอธิบายผลของอุณหภูมิ, สัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาได้
4. สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลาย ๆ ครั้ง

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับน้ำมันไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล หมายถึง สารประกอบประเภทมอนอแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันจากสัตว์ [2] โดยทั่วไปแล้วไบโอดีเซลผลิตได้จากหลายวิธีแต่วิธีที่นิยมก็คือการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันจากสัตว์กับแอลกอฮอล์โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซลกับกลีเซอรอล ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงดีเซลทางเลือกหนึ่งที่ผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันจากพืชหรือไขมันจากสัตว์ ไบโอดีเซลมีสมบัติที่สามารถย่อยสลายได้เองโดยกระบวนการทางชีวภาพ (biodegradable) และไม่มีพิษ (non-toxic) ดังนั้นจึงไม่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังมีสมบัติที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลที่ได้จากน้ำมันปิโตรเลียมด้วย จึงอาจนำมาใช้ในรูปของสารผสมกับน้ำมันดีเซลหรือใช้โดยตรงในเครื่องยนต์ได้ ดังนั้นจึงทำให้ไบโอดีเซลได้รับความสนใจในการนำมาใช้ในปัจจุบันเป็นอย่างยิ่งและมีแนวโน้มความต้องการใช้น้ำมันไบโอดีเซลเพิ่มมากขึ้นในอนาคต โดยสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลจะแสดงดังตารางที่ 1

วัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยทั่วไป คือ น้ำมันหรือไขมันที่ได้จากธรรมชาติ ซึ่งอาจแบ่งออกได้ดังนี้ (1) น้ำมันพืชบริสุทธิ์ ที่นิยมใช้กันมาก คือ น้ำมันจากเมล็ดเรพ, เมล็ดถั่วเหลือง ส่วนพืชน้ำมันชนิดอื่นๆ ได้แก่ ปาล์ม, ทานตะวัน (2) น้ำมันพืชที่ผ่านการประกอบอาหารแล้ว (3) ไขมันสัตว์ ได้แก่ ไข (tallow) และมันหมู (lard) (4) น้ำมันที่ไม่สามารถรับประทานได้ เช่น น้ำมันสบู่ดำ, น้ำมันละหุ่ง, น้ำมันสะเดา และน้ำมันสาหร่ายบางชนิด วัตถุดิบเหล่านี้จะถูกเลือกใช้แตกต่างกันไปในแต่ละประเทศซึ่งการจะเลือกใช้พืชชนิดใดขึ้นอยู่กับชนิดของพืชที่เจริญเติบโตและหาได้ง่ายในท้องถิ่นนั้น ๆ เช่น ในสหรัฐอเมริกาจะใช้น้ำมันถั่วเหลือง กลุ่มประเทศทางยุโรปจะใช้น้ำมันจากเมล็ดเรพ ประเทศอินโดนีเซียและมาเลเซียจะใช้น้ำมันมะพร้าว และน้ำมันปาล์ม สำหรับประเทศอินเดียและกลุ่มประเทศในเอเชียตะวันออกเฉียงใต้จะใช้น้ำมันสบู่ดำ น้ำมัน karanja [3] และน้ำมันมะฮัว (mahua) [4] เป็นต้น

ตารางที่ 1 แสดงสมบัติทั่วไปของน้ำมันไบโอดีเซล [2]

ชื่อโดยทั่วไป	Biodiesel (bio-diesel)
ชื่อทางเคมี	Fatty acid methyl ester, Fatty acid ethyl ester
สูตรโครงสร้าง	$C_{14}-C_{24}$ methyl ester หรือ $C_{15-25}H_{28-48}O_2$
ความหนืด (mm^2/s at 313K)	3.3-5.2
ความหนาแน่น (kg/m^3 at 288K)	860-894
จุดเดือด (K)	> 475
จุดวาบไฟ (K)	430-455
ช่วงของการกลั่น (K)	470-600
ความดันไอ ($mmHg$ at 295K)	< 5
การละลาย	ไม่ละลายในน้ำ
ลักษณะทางกายภาพ	เป็นของเหลวใสสีเหลือง
ความสามารถในการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ	สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้มากกว่าน้ำมัน ดีเซล
ความว่องไว	เสถียร แต่ควรหลีกเลี่ยงจาก oxidizing agent

แม้ว่าปัจจุบันนี้ไบโอดีเซลจะยังไม่สามารถเข้ามาแทนที่น้ำมันดีเซลที่ได้จากฟอสซิล แต่ไบโอดีเซลก็เป็นเชื้อเพลิงที่สามารถสร้างทดแทนได้อีกทางเลือกหนึ่งซึ่งมีข้อดีกว่าการใช้น้ำมันดีเซลจากฟอสซิล ได้แก่ มีประสิทธิภาพการเผาไหม้ที่สูงกว่า, มีเลขซีเทนที่สูงกว่า, สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ, มีเขม่าคาร์บอนน้อยทำให้ไม่เกิดการอุดตันของเครื่องยนต์ช่วยยืดอายุการใช้งานของเครื่องยนต์ และมีปริมาณของกำมะถันและอะโรมาติกในปริมาณที่น้อยทำให้ปล่อยก๊าซพิษออกสู่บรรยากาศในปริมาณที่น้อยตามไปด้วย ซึ่งเปรียบเทียบได้ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของไบโอดีเซลกับน้ำมันดีเซล [2]

สมบัติ	ไบโอดีเซล	ดีเซล
Specific gravity (kg/m^3)	860-895	840-860
Cetane number	46-70	47-55
Cloud point (K)	262-289	256-265
Pour point (K)	258-286	237-243
Flash point (K)	408-423	325-350
Sulfur (wt%)	0-0.0024	0.04-0.01
Ash (wt%)	0.002-0.01	0.06-0.01
Iodine number	60-135	-
Kinetic viscosity($\text{mm}^2/\text{sat } 313\text{K}$)	3.6-5.0	1.9-3.8
Higher heating value (MJ/kg)	39.3-39.8	45.3-46.7

2. เทคนิคการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

สำหรับกระบวนการที่ใช้ผลิตน้ำมันไบโอดีเซลนั้นได้มีการคิดค้นเทคนิคต่าง ๆ มาใช้หลายเทคนิค ทั้งนี้เพื่อให้ได้ผลผลิตของไบโอดีเซลที่สูง มีต้นทุนการผลิตต่ำและมีสมบัติที่ดี โดยในปัจจุบันสามารถแบ่งวิธีผลิตไบโอดีเซลได้ 5 วิธี คือ นำมาใช้โดยตรงหรือผสมกับน้ำมันดีเซล, ไมโครอิมัลชัน, การแตกสลายด้วยความร้อน (thermal cracking), พลาสมาสเฟอริฟิเคชัน และการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะเหนือวิกฤติของแอลกอฮอล์ (supercritical alcohol) ซึ่งแต่ละวิธีจะมีข้อดีข้อเสียแตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 แสดงข้อดีข้อเสียของกระบวนการต่าง ๆ ที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล [5]

วิธี	ข้อดี	ข้อเสีย	ปัญหาที่เกิดขึ้น เครื่องยนต์
นำมาใช้โดยตรงหรือนำไปผสม (blending)	- Heat content (80% ของดีเซล) - หาง่าย มีอยู่ทั่วไป - สร้างทดแทนใหม่ได้	- ความหนืดสูง - กลายเป็นไอได้ยาก	- เกิด coke - การสะสมตัวของคราบเขม่าคาร์บอน - น้ำมันหล่อลื่นแข็งตัวและมีความเหนียว
ไมโครอิมัลชัน	- พ่นเป็นละอองได้ง่าย - ในระหว่างการเผาไหม้ - ความหนืดต่ำลง	- เลขซีเทนต่ำ - Lower energy Content	- เผาไหม้ไม่สมบูรณ์ - เกิดการเกาะติดบริเวณหัวฉีด
แตกสลายด้วยความร้อน (pyrolysis)	- มีสมบัติเหมือนกับน้ำมันแก๊สโซลีนและน้ำมันดีเซล	- ใช้พลังงานและค่าใช้จ่ายสูง	-
ทรานส์เอสเทอร์-ฟิเคชัน	- สร้างทดแทนใหม่ได้ - เลขซีเทนสูง - ประสิทธิภาพการเผาไหม้สูงขึ้น - ปลดปล่อยแก๊สพิษน้อย	- ปัญหาการกำจัดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง	-
Supercritical alcohol	- ใช้เวลาในการผลิตน้อย - ใช้เวลาในการทำให้บริสุทธิ์น้อย - ไม่มีการปนเปื้อนของตัวเร่ง	- ใช้สภาวะในการผลิตที่รุนแรง - ค่าใช้จ่ายในการผลิตสูง	-

2.1 การนำมาใช้โดยตรงหรือนำไปผสม (blending)

2.1.1 ไบโอดีเซล (straight vegetable oil) ที่ใช้น้ำมันพืช หรือน้ำมันจากสัตว์โดยตรง เช่น ใช้น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม หรือ น้ำมันจากไขสัตว์ เช่น น้ำมันหมู เป็นต้น ป้อนลงไป ในเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่ต้องผสมหรือเติมสารเคมีอื่นใด อย่างไรก็ตามสิ่งสำคัญของการใช้น้ำมันพืชโดยตรง คือ ต้องมีการอุ่นน้ำมันในทุกจุดที่มีน้ำมันผ่านได้แก่ ถังน้ำมัน ท่อทางเดินน้ำมัน ชุดกรองน้ำมัน อุณหภูมิของน้ำมันที่อุ่นอย่างน้อย 70°C แนวทางในการนำน้ำมันพืชมาใช้โดยตรง เป็นวิธีการที่ได้น้ำมันในราคาที่ถูกลงโดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำน้ำมันพืชซึ่งยังไม่ผ่านกระบวนการกลั่นมาใช้ แต่การที่จะนำมาใช้ได้อย่างเหมาะสมจำเป็นต้องอาศัยความร้อนในการหลอมเหลวไขแข็งและลดความหนืดของน้ำมัน เนื่องจากน้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลประมาณ 11-17 เท่า ที่อุณหภูมิตัวน้ำมันพืชยังมีความหนืดสูงขึ้นเป็นลำดับจนเกิดเป็นไข การที่น้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลทำให้หัวฉีดน้ำมันฉีดน้ำมันให้เป็นฝอยได้ยาก เกิดเป็นอุปสรรคต่อการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิงเข้าสู่ห้องเผาไหม้และเกิดการสันดาปไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้แล้วน้ำมันพืชมีคุณสมบัติที่ระเหยตัวกลายเป็นไอได้ช้าและน้อยมาก (slow/low volatility) ยิ่งทำให้เกิดการจุดระเบิดได้ยาก เครื่องยนต์ติดยาก และหลงเหลือคราบเขม่าเกาะที่หัวฉีด ผ่นังถูกสูบ แหวนและวาล์ว จากคุณสมบัติที่น้ำมันพืชมีความหนืดสูงและระเหยตัวได้ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลนี้ ทำให้เกิดความยุ่งยากเมื่อใช้น้ำมันพืชโดยตรงในเครื่องยนต์

2.1.2 ไบโอดีเซลแบบลูกผสม (veggie / kero mix) เป็นการผสมน้ำมันพืชหรือน้ำมันจากสัตว์ผสมกับ “น้ำมันก๊าด” หรือ “น้ำมันดีเซล” เพื่อลดความหนืดของน้ำมันพืชลง เพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับ “น้ำมันดีเซล” ให้มากที่สุด เช่น ไบโอดีเซลที่ผสมกับน้ำมันมะพร้าว เรียกว่า โคโคดีเซล (cocodiesel) ซึ่งอำเภอทับสะแก จังหวัดประจวบคีรีขันธ์เป็นจุดกำเนิด “ไบโอดีเซลในประเทศไทย” ดังจะเห็นว่าในปี พ.ศ.2542 เกิดวิกฤติราคาน้ำมันเชื้อเพลิงเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้ภาวะเศรษฐกิจโดยรวมของประเทศชะลอตัวลง ประกอบกับในช่วงเวลานี้ผลผลิตทางการเกษตรหลาย ๆ ชนิดล้มเหลว ทำให้ราคาผลผลิตตกต่ำ จึงทำให้กลุ่มเกษตรกรต่างๆ ทำการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลไว้จำหน่ายเพื่อใช้กับเครื่องจักรกลทางเกษตรต่าง ๆ ภายในชุมชน น้ำมันที่ได้จากวิธีการดังกล่าวเหมาะสมกับกรณีจำเป็นต้องการใช้น้ำมันอย่างเร่งด่วน และใช้กับเครื่องยนต์ที่ใช้งานหนัก ตลอดจนใช้งานในภูมิอากาศเขตร้อน อัตราส่วนผสมระหว่างน้ำมันก๊าดและน้ำมันพืชขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของพื้นที่ใช้งาน อัตราส่วนผสมมีตั้งแต่ 10 % น้ำมันก๊าด 90 % น้ำมันพืช จนถึง 40 % น้ำมันก๊าด 60 % น้ำมันพืช อัตราส่วนผสมที่เหมาะสมอยู่ที่ 20 % น้ำมันก๊าด 80 % น้ำมันพืช ปัจจุบันมีการนำวิธีดังกล่าวไปใช้งาน แต่เนื่องจากราคาของน้ำมันก๊าดค่อนข้างสูงทำให้ใช้ปริมาณของน้ำมันก๊าดน้อยเกินไป ทำให้น้ำมันผสมที่ได้เมื่อนำไปใช้จึงเกิดผลกระทบต่อเครื่องยนต์จาก

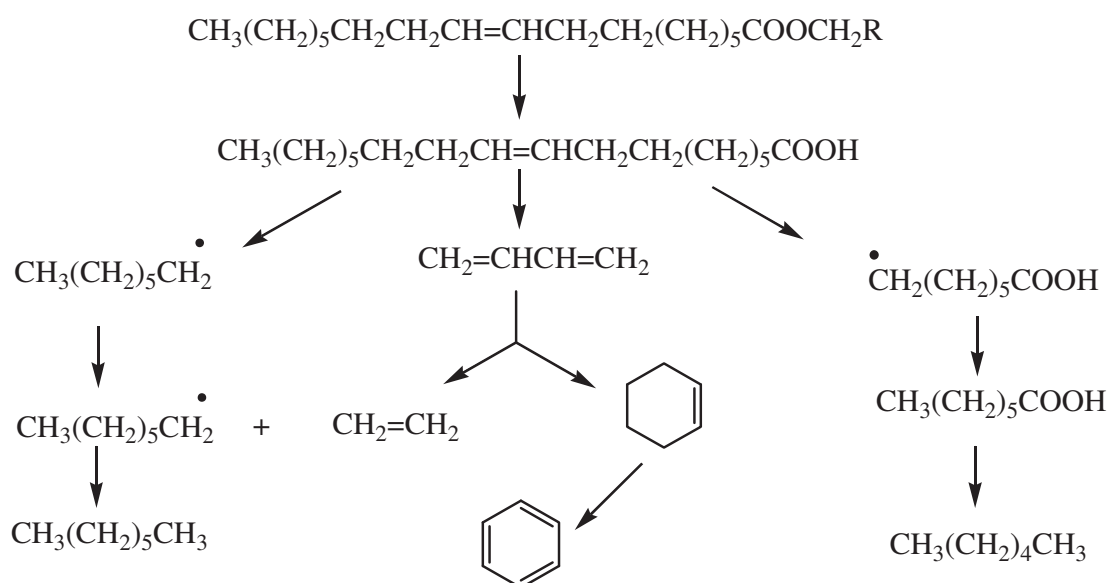
ปัญหาการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของน้ำมันผสม นอกจากนี้เพื่อใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลที่ไม่มีการดัดแปลงเครื่องยนต์ จึงต้องเลือกชนิดน้ำมันพืช ชนิดของตัวทำละลาย และสัดส่วนผสมที่เหมาะสมกับพื้นที่และฤดูกาลที่ใช้ เพื่อให้เกิดความสะดวกในการใช้ และไม่เกิดความยุ่งยากต่างๆตามมา เช่น การเกิดไขในท่อส่งน้ำมัน ทำให้เกิดการอุดตัน เป็นต้น

2.2 ไมโครอิมัลชัน (microemulsion)

ไมโครอิมัลชัน คือ คอลลอยด์ที่กระจายตัวอยู่ในสภาวะสมดุล โดยอนุภาคในคอลลอยด์ส่วนมากมีขนาดอยู่ในช่วง 1 – 150 นาโนเมตร วิธีนี้เป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้เพื่อแก้ปัญหาค่าความหนืดสูงในน้ำมันพืชให้มีค่าลดลงโดยใช้ควบคู่กับตัวทำละลาย เช่น เมทานอล เอทานอล 1-บิวทานอล ไมโครอิมัลชันที่เกิดจากเมทานอลกับน้ำมันพืชจะได้น้ำมันที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล แต่เมื่อนำมาทดสอบใช้กับเครื่องยนต์พบว่าการสะสมตัวของคราบ (ซึ่งเป็นสารประกอบคาร์บอน) เกาะรอบ ๆ หัวฉีดและวาล์วของเครื่องยนต์ ซึ่งเป็นข้อเสียของน้ำมันที่ผลิตโดยวิธีนี้

2.3 กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (pyrolysis)

เป็นกระบวนการเปลี่ยนสารประกอบหนึ่งชนิดไปเป็นสารประกอบอื่น ๆ มากกว่าหนึ่งชนิดโดยใช้ความร้อนหรือใช้ความร้อนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้จะต้องจำกัดปริมาณอากาศหรือออกซิเจนที่ใช้ในกระบวนการด้วยเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการนี้มีค่าประมาณ 450 – 600 องศาเซลเซียส สารประกอบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะมีขนาดโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งกระบวนการนี้ยากที่จะกำหนดหรือควบคุมให้ได้ผลผลิตตามที่ต้องการเนื่องด้วยความหลากหลายทางปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ วัตถุดิบที่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส ได้แก่ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติ (natural fatty acid) และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน โดยกลไกการแตกสลายด้วยความร้อนแสดงดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 แสดงกลไกการแตกสลายด้วยความร้อนของน้ำมัน [6]

2.4 การทำปฏิกิริยาของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับเมทานอลที่อยู่ในสถานะเหนือวิกฤติ

(supercritical methanol)

เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิธีนี้เป็นการนำเอาน้ำมันมาทำปฏิกิริยากับเมทานอลที่อยู่ในสถานะเหนือวิกฤติเพื่อให้เมทานอลและน้ำมันรวมเป็นวัฏภาคเดียวกันได้ ทำให้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยพร้อมทั้งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม กล่าวคือไม่มีของเสียจากกระบวนการ ไม่มีการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีผลของปริมาณกรดไขมันอิสระที่อยู่ในน้ำมันต่อการเกิดปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน แต่อย่างไรก็ตามวิธีนี้จะต้องใช้อุณหภูมิและความดันในระดับที่ค่อนข้างสูงดังตารางที่ 4 เพื่อต้องการทำให้เมทานอลอยู่ในสถานะเหนือวิกฤติจึงทำให้ต้องใช้ค่าใช้จ่ายในการลงทุนค่อนข้างสูง

ตารางที่ 4 แสดงอุณหภูมิและความดันวิกฤติของแอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ [2]

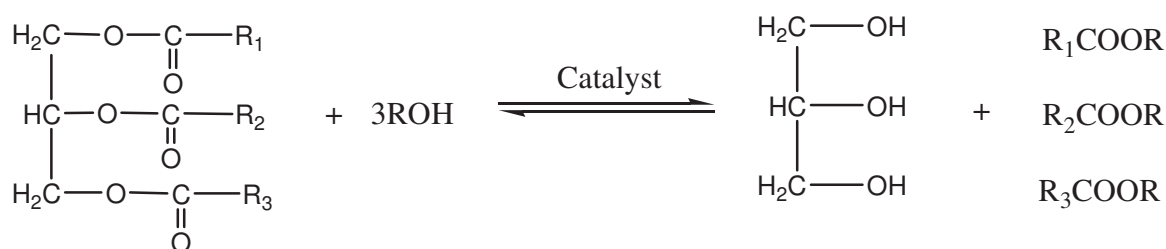
แอลกอฮอล์	อุณหภูมิวิกฤติ (K)	ความดันวิกฤติ (MPa)
เมทานอล	512.2	8.1
เอทานอล	516.2	6.4
1-โพรพานอล	537.2	5.1
1-บิวทานอล	560.2	4.9

ตารางที่ 5 แสดงการเปรียบเทียบการผลิตไบโอดีเซลระหว่างกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันกับการทำปฏิกิริยากับเมทานอลที่อยู่ในสถานะเหนือวิกฤติ [2]

	ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน	เมทานอลสถานะเหนือวิกฤติ
แอลกอฮอล์	เมทานอล	เมทานอล
ตัวเร่งปฏิกิริยา	เบส (NaOH, KOH)	ไม่มี
อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (K)	303-338	523-573
ความดันที่ใช้ (MPa)	0.1	10-25
เวลาในการทำปฏิกิริยา (min)	60-360	7-15
เมทิลเอสเทอร์ (wt%)	96	98
สิ่งเจือปน	เมทานอล, ตัวเร่ง, กลีเซอรอล, สบู่	เมทานอล

2.5 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification)

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (หรือปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส) ที่ใช้ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลเป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ โดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย ผลิตรวมกันที่ได้อาจเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันหรือไบโอดีเซลกับกลีเซอรอล ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงดังแสดงในภาพที่ 3 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาและเพิ่มผลผลิต (yield) และเนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นแบบผันกลับได้จึงมักใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไปเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างสมบูรณ์ แต่ถ้าใช้ในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้แยกกลีเซอรอลออกได้ยากขึ้น



ภาพที่ 3 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันกับแอลกอฮอล์

เนื่องจากในการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันนั้นจะพบว่าเกิดปฏิกิริยาก่อนข้างช้า ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วต้องใช้เวลาอย่างน้อย 30 นาทีขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ทั้งนี้เนื่องจากความไม่เข้ากันได้ระหว่างน้ำมันกับแอลกอฮอล์ทำให้เกิดการถ่ายโอน

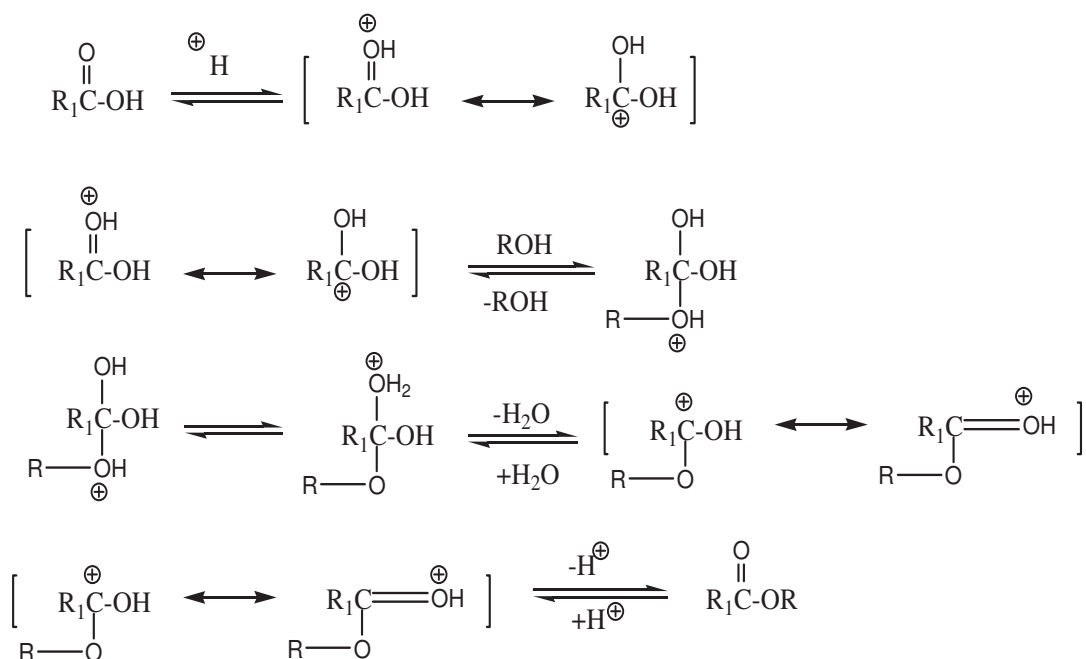
มวล (mass transfer) ก่อนข้างจำกัดโดยเฉพาะอย่างยิ่งในตอนเริ่มทำปฏิกิริยา ในการที่จะช่วยเร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันให้สูงขึ้นนั้นได้มีการเติมตัวทำละลาย (co-solvent) เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ [7], เตตระไฮโดรฟูแรน [8] และเฮกเซน [9] ลงไปเพื่อทำให้น้ำมันและเมทานอลสามารถเข้ากันได้มากยิ่งขึ้นทำให้การถ่ายโอนมวลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเกิดได้มากขึ้นด้วยส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น แต่การใช้ตัวทำละลายร่วมด้วยจะมีข้อเสียในเรื่องของการกำจัดตัวทำละลายออกหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยาทำให้เสียค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้น และยังมีงานวิจัย [10] ที่พบว่าการใช้ตัวทำละลายเติมลงไปในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีพ่นจะทำได้ผลผลิตไบโอดีเซลลดน้อยลงเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการติดกับกลีเซอรอลได้ง่ายขึ้นและจับตัวกันเป็นก้อนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลง

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอกพันธ์ (homogeneous catalysts)

3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรดที่นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ กรดซัลฟิวริก และกรดไฮโดรคลอริก ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะละลายในเมทานอลได้เมื่อมีการกวนผสม การเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะทำให้ได้อัลคิลเอสเทอร์ที่มีปริมาณมากแต่ปฏิกิริยาจะดำเนินไปอย่างช้า ๆ และอาจใช้เวลาเป็นวัน โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 4 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ การใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไปจะช่วยให้เกิดอัลคิลเอสเทอร์ได้มากขึ้น แต่มีข้อเสียคือกระบวนการดึงกลีเซอรอลออกจะทำได้ยากขึ้น



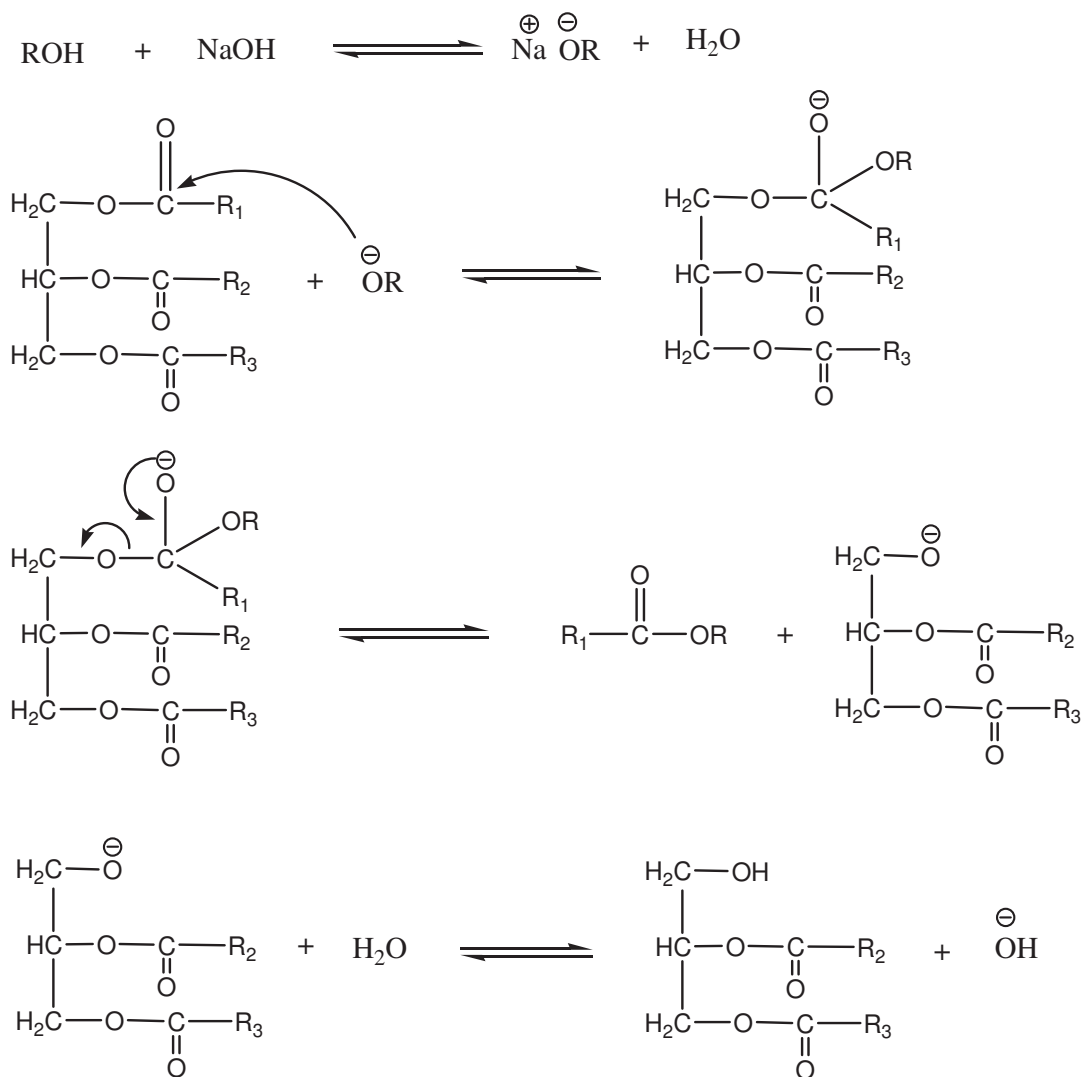
ภาพที่ 4 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

กลไกการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดได้แสดงไว้ในภาพที่ 4 เริ่มจากการโปรโตเนต (protonate) กรดไขมันทำให้เกิดออกซิเนียมไอออน (oxonium ion) ขึ้น จากนั้นจะมีการทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เกิดเป็นสารอินเตอร์มีเดียตขึ้น แล้วสูญเสียโปรตอนกลายเป็นเอสเทอร์ ทั้งนี้แต่ละขั้นตอนสามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ แต่การใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไปจะทำให้สมดุลเกิดการเลื่อนไปทางด้านที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เอสเทอร์มากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาคือกรดไขมันที่มีกรดไขมันอิสระและน้ำในปริมาณมาก เช่น น้ำมันที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว เป็นต้น

3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทอัลคาไลน์

ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทอัลคาไลน์หรือเบส เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเชิงอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลมากที่สุด ในปัจจุบัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะละลายอยู่ในเมทานอลจากนั้นจึงผสมลงไปในน้ำมันเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์แล้วจะได้ผลิตภัณฑ์แยกออกเป็นของเหลว 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคเอสเทอร์และวัฏภาคที่มีกลีเซอรอลละลายอยู่ กระบวนการนี้จะใช้เวลาน้อยกว่ากระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดมาก นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทอัลคาไลน์ เมทัลอัลคอกไซด์ (alkaline metal alkoxides) เช่น โซเดียมเมทอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงและให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตมากกว่า 98 เปอร์เซ็นต์ในเวลาเพียง 30 นาที แม้ว่าจะใช้ตัวเร่งประเภทนี้ในความเข้มข้นที่ต่ำ (0.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล) [11] นอกจากนี้ยังมีรายงานถึงการใช้ โซเดียมเมทอกไซด์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลขนาดใหญ่ [12] ซึ่งพบว่าการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลและน้ำมันจะเกิดขึ้นเร็วมากโดยใช้เวลาเพียง 2–5 นาทีที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ยังพบว่าโพแทสเซียมเมทอกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้สมบูรณ์และรวดเร็วกว่าโซเดียมเมทอกไซด์ แต่เมื่อให้โลหะโพแทสเซียมทำปฏิกิริยากับเม-ทานอลจะเกิดความร้อนในปริมาณมากอาจก่อให้เกิดอันตรายได้ ดังนั้นจึงนิยมใช้โซเดียมเมทอกไซด์มากกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้แอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาช้าลง [12]

ข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบส คือ ถ้ามีน้ำและกรดไขมันอิสระอยู่ในระบบมาก (มากกว่าร้อยละ 3) จะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือ การเกิดสบู่ สบู่ที่เกิดขึ้นจะไปลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลง นอกจากนี้ยังส่งผลต่อสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลด้วย กล่าวคือ ทำให้น้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มีค่าความหนืดสูงขึ้น ทำให้น้ำมันมีลักษณะเป็นเจลและยากต่อการแยกไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรอลด้วย การเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งประเภทกรดและเบสนั้น จำเป็นต้องมีขั้นตอนการการล้างเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์เพื่อทำให้น้ำมันที่ได้มีความบริสุทธิ์ขึ้น ซึ่งเป็นขั้นตอนที่เพิ่มค่าใช้จ่ายและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมากโดยเฉพาะในเรื่องของน้ำเสียที่ปล่อยออกมา



ภาพที่ 5 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันกับแอลกอฮอล์โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทวิวิธพันธุ์จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับระบบ ตัวเร่งประเภทนี้มีอยู่อย่างหลากหลายได้แก่ (1) เกลือของโลหะอัลคาไลน์ที่ไม่มีตัวรองรับ เช่น โซเดียมฟอสเฟต [13] (2) แมกนีเซียม แคลเซียมและแบเรียมออกไซด์และไฮดรอกไซด์ที่ไม่มีตัวรองรับ [14] (3) สังกะสีในรูปของแข็งที่ไม่มีตัวรองรับ [15] (4) ออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ (โซเดียมและโพแทสเซียม) หรือเกลือไนเตรตและคาร์บอเนตที่อยู่บนตัวรองรับ γ -อะลูมินา [16] (5) โซเดียม โพแทสเซียม และซีเซียมที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออนกับซีโอไลต์และ titanosilicalite molecular sieve (ETS-10) และไฮดรอตาลไซต์ (hydrotalcites) [17] (6) เรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุ [18, 19] และ (7) กรดซึ่งเป็นของแข็ง เช่น WO_3/ZrO_2 , $\text{H}\beta$ zeolite, smectitic clays และ sulfonic acid functionalized polymeric membranes

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ในการผลิตไบโอดีเซลจะช่วยแก้ปัญหาการเกิดสบู่นในกระบวนการผลิตได้ และมีประสิทธิภาพที่เหนือกว่าการเร่งปฏิกิริยาดว้ยเอนไซม์หรือการใช้สภาวะที่เหนือจุดวิกฤติในแง่ของต้นทุนการผลิต ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทวิวิธพันธุ์นั้นสามารถแยกเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาได้ง่าย และสามารถนำไปใช้ซ้ำได้ นอกจากนี้ยังไม่จำเป็นต้องทำให้เป็นกลางจึงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมค่อนข้างมาก ด้วยข้อดีหลายประการดังที่ได้กล่าวมาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจและมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง

ตารางที่ 6 แสดงข้อดีข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ สำหรับการผลิตไบโอดีเซลผ่านทางปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [5]

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวอย่าง	ข้อดี	ข้อเสีย
เบส (เอกพันธ์)	NaOH, KOH	มีความว่องไวสูง ราคาถูก ใช้สภาวะไม่รุนแรง	ใช้ได้ดีกับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระน้อย ๆ เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือการเกิดสบู่ มีน้ำเสียจากการล้างค่อนข้างมาก แยกตัวเร่งออกได้ยาก
เบส (วิวิธพันธ์)	CaO, KOH/ Al ₂ O ₃ , KOH/NaY, CaZrO, Phase transfer catalyst	ไม่เกิดการกัดกร่อน เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แยกตัวเร่งออกได้ง่าย มีความเลือกสรรสูง สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลาย ๆ ครั้ง อายุการใช้งานนาน	ใช้ได้ดีกับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระน้อย ๆ มีน้ำเสียจากการล้างค่อนข้างมาก ต้องใช้แอลกอฮอล์ปริมาณมาก ค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง
กรด (เอกพันธ์)	HCl, H ₂ SO ₄	ไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียงคือการเกิดสบู่ ใช้กับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระที่สูงขึ้นได้เช่นน้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้ว	เกิดการกัดกร่อน มีน้ำเสียจากการล้างค่อนข้างมาก ใช้เวลาในการผลิตนาน มีความว่องไวน้อย

ตารางที่ 6 (ต่อ) แสดงข้อดีข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ สำหรับการผลิตไบโอดีเซลผ่านทางปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [5]

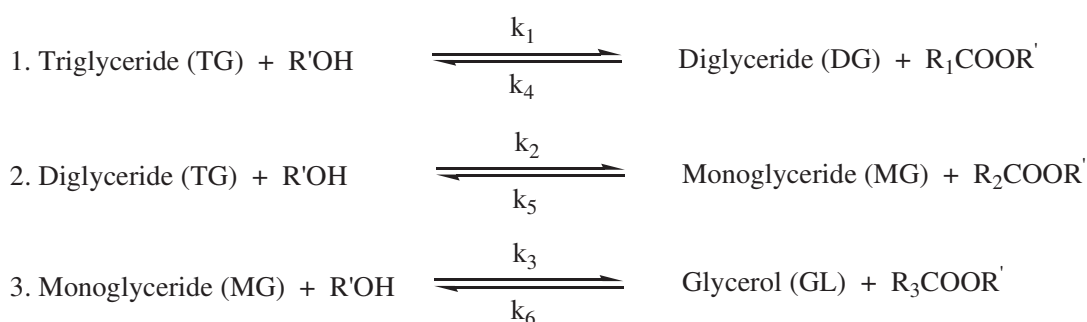
ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวอย่าง	ข้อดี	ข้อเสีย
กรด (วิวรีพังก์)	$\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, Amberlyst-15, $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, Phase transfer catalyst	ไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียงคือการเกิดสบู่ ใช้กับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระที่สูงขึ้นได้เช่น น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้ว สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง	มีค่าใช้จ่ายสูง มีข้อจำกัดของการแพร่ของสาร
เอนไซม์	Candida Antarctica fraction B lipase, Rhizopus oryzae, Lipozym IM 60	ใช้อุณหภูมิที่เหมาะสมกับน้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้ว ไบโอดีเซลมีความบริสุทธิ์สูง	ค่าใช้จ่ายสูง มีความอ่อนไหวต่อแอลกอฮอล์ ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของเอนไซม์

3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์

เอนไซม์ที่นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชได้แก่ ไลเปส (lipase) [20, 21] ซึ่งไลเปสเป็นเอนไซม์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการต่าง ๆ เช่น แอลกอฮอล์ไลซิส และ แอซิโดไลซิส (acidolysis) นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและเอสเทอริฟิเคชันได้อีกด้วย ข้อดีของการใช้เอนไซม์ คือ สามารถนำมาตรึงบนตัวรองรับได้ทำให้สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกได้ง่ายขึ้นและไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์สูง ไม่จำเป็นต้องมีการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาออก นอกจากนี้ยังมีข้อดีในด้านความสามารถในการเลือกสรรในการทำปฏิกิริยาที่สูง สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ น้ำไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง สามารถใช้เอนไซม์ที่ความเข้มข้นสูง ๆ ได้ ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้นานขึ้นและมีความเสถียรต่อความร้อน แต่จะมีข้อจำกัดในด้านราคาที่ยังค่อนข้างสูงจึงไม่เหมาะกับระบบการผลิตขนาดใหญ่ และยังไม่เสถียรในการเร่งปฏิกิริยาเท่าที่ควร

4. ปัจจัยที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยแบบผันกลับได้ 3 ขั้นตอนย่อย ดังภาพที่ 6 โดยไตรกลีเซอไรด์จะถูกเปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์ มอนอกลิเซอไรด์และกลีเซอรอลตามลำดับ โดยในแต่ละปฏิกิริยาย่อยจะได้แอลคิลเอสเทอร์ 1 โมลออกมา ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมีหลายอย่าง เช่น ปริมาณกรดไขมันอิสระ, ปริมาณความชื้นที่อยู่ในน้ำมัน, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์, ตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลาในการทำปฏิกิริยา



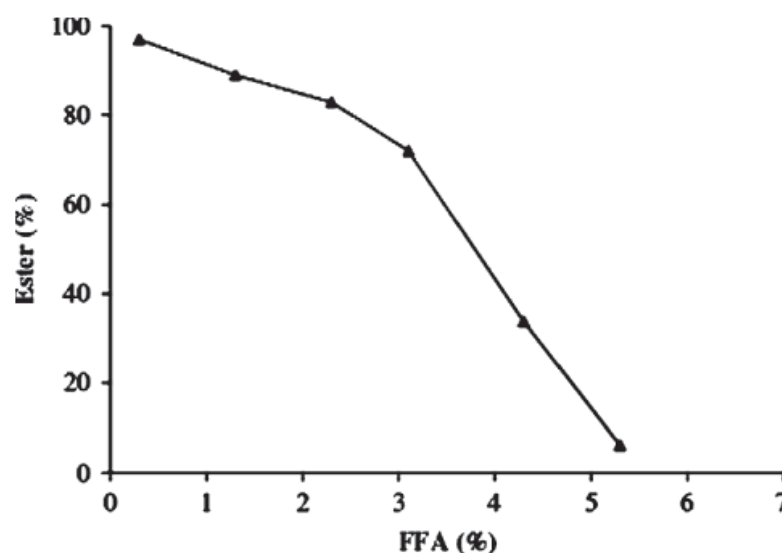
ภาพที่ 6 แสดงขั้นตอนการเกิดไบโอดีเซลจากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันหรือไขมันกับแอลกอฮอล์

4.1 ปริมาณกรดไขมันอิสระ

น้ำมันที่นำมาใช้สำหรับผลิตไบโอดีเซลนั้นจะต้องมีปริมาณกรดไขมันอิสระ(free-fatty acid) ที่เหมาะสม โดยถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสน้ำมันที่ใช้จะต้องมีปริมาณกรดไขมันอิสระน้อยกว่า 1 wt% เนื่องจากถ้าปริมาณกรดไขมันอิสระมีค่ามากก็จะทำให้ต้องใช้เบสในปริมาณที่มากขึ้นเพื่อสะเทินกรดไขมันอิสระให้กลายเป็นกลางและกรดไขมันอิสระยังสามารถทำปฏิกิริยากับเบสเกิดเป็นสบู่ทำให้ต้องใช้เบสเพิ่มขึ้น ดังภาพที่ 7 นอกจากนี้การที่กรดไขมันอิสระทำปฏิกิริยากับเบสกลายเป็นสบู่จะส่งผลให้ความหนืดเพิ่มขึ้นทำให้แยกกลีเซอรอลออกได้ยากขึ้น และสบู่ที่เกิดขึ้นยังส่งผลทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงโดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ถ้าน้ำมันที่ใช้มีปริมาณกรดไขมันอิสระมากกว่า 1 wt% พบว่าถ้าใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้ได้น้ำมันไบโอดีเซลลดน้อยลงตามไปด้วย ดังภาพที่ 8 แต่การใช้กรด, เอนไซม์ หรือการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะเหนือจุดวิกฤติของแอลกอฮอล์พบว่าสามารถผลิตน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ปริมาณผลผลิตสูงโดยใช้น้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระมากกว่า 1 wt% ได้ [22, 23]



ภาพที่ 7 แสดงการเกิดปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชัน



ภาพที่ 8 แสดงผลของปริมาณกรดไขมันอิสระต่อผลผลิตของไบโอดีเซลโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [24]

4.2 ปริมาณของความชื้นที่อยู่ในน้ำมัน

ปริมาณความชื้นที่ปนอยู่ในน้ำมันมีผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้ ดังนั้นน้ำมันที่ใช้ควรปราศจากความชื้น เนื่องจากการมีความชื้นอยู่ในน้ำมันแม้เพียงเล็กน้อย (<0.1 wt%) จะทำให้เกิดไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันลดลง [25, 26] เนื่องจากการมีความชื้นและกรดไขมันอิสระอยู่ในน้ำมันจะทำให้เกิดสบู่ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทำให้ได้ไบโอดีเซลลดลง ดังนั้นจึงควรกำจัดความชื้นที่อยู่ในน้ำมันก่อนนำมาทำปฏิกิริยาโดยการนำน้ำมันไปอุ่นเพื่อไล่ความชื้นออก

4.3 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

อุณหภูมิส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิตไบโอดีเซล โดยอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้ความหนืดของน้ำมันลดลงทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาสูงขึ้น ทำให้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาลดลง แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิเกินจุด ๆ หนึ่งที่เหมาะสมจะพบว่าจะได้ปริมาณของไบโอดีเซลลดน้อยลง เนื่องจากอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นจะเร่งการเกิดปฏิกิริยาสaponification ของน้ำมัน [27, 28] ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาควรมีค่าที่เหมาะสมและต่ำกว่าจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้เพื่อป้องกันแอลกอฮอล์ระเหยออกไป ซึ่งค่าของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับน้ำมันที่ใช้ซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง $50\text{ }^{\circ}\text{C} - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5, 29, 30]

4.4 อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์

ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการผลิตไบโอดีเซลอย่างหนึ่งก็คืออัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันพบว่าน้ำมัน 1 โมลจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ 3 โมลได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลคิลเอสเทอร์ 3 โมลและกลีเซอรอล 1 โมล ดังนั้นจึงใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไปเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งการใช้แอลกอฮอล์ที่มากกว่า 3 โมลจะส่งผลให้เกิดไบโอดีเซลที่สูงขึ้นและให้ค่าสูงสุดโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยลง แต่การใช้ปริมาณของแอลกอฮอล์สูงเกินจุดที่เหมาะสมนอกจากจะไม่ทำให้ปริมาณไบโอดีเซลสูงขึ้นแต่กลับทำให้เสียค่าใช้จ่ายในการแยกแอลกอฮอล์ออก เนื่องจากแอลกอฮอล์มีหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นอิมัลซิฟายเออร์ทำให้เกิดอิมัลชันขึ้น ดังนั้นการแยกชั้นเอสเทอร์ออกจากชั้นน้ำจึงทำได้ยากขึ้น [28] ดังนั้นจึงควรเลือกอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ที่เหมาะสม ซึ่งปริมาณแอลกอฮอล์ที่ใช้จะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของน้ำมันที่ใช้รวมถึงปริมาณของกรดไขมันอิสระด้วย โดยการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบว่าต้องใช้ปริมาณของแอลกอฮอล์ที่สูงกว่าการใช้เบสเป็นตัวเร่ง เช่น การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องใช้อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อบิวทานอลเป็น 1:30 ส่วนการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ต้องใช้อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อบิวทานอลเพียง 1:6 เพื่อผลิตไบโอดีเซลให้ได้ปริมาณเท่ากัน [31] นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบบิวทิรพันธุ์ยังต้องใช้ปริมาณแอลกอฮอล์สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ด้วย [32, 33]

4.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา

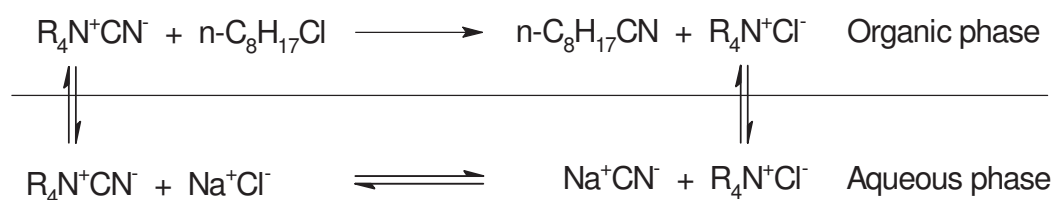
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบ่งได้เป็น กรด, เบส, และเอนไซม์ โดยการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ดีกว่าการใช้กรด แต่ถ้าใช้น้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระค่อนข้างสูงการใช้กรดเป็นตัวเร่งจะเหมาะสมกว่า เนื่องจากกรดไขมันอิสระสามารถทำปฏิกิริยากับเบสเกิดเป็นสบู่ทำให้ต้องใช้เบสในปริมาณเพิ่มมากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบสที่นิยมใช้ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์, โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์, และโซเดียมเมทอกไซด์ เป็นต้น โซเดียมเมทอกไซด์จะมีประสิทธิภาพสูงกว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เนื่องจากการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ผสมกับเมทานอลจะให้น้ำออกมาซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการผลิตไบโอดีเซลลดลง [34] แต่สำหรับการผลิตในระดับโรงงานอุตสาหกรรมนิยมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เนื่องจากมีราคาถูกกว่า ปริมาณของเบสที่ใช้ก็มีส่วนต่อประสิทธิภาพการผลิตไบโอดีเซลโดยถ้าใช้เบสเพิ่มมากขึ้นก็จะสามารถผลิตไบโอดีเซลได้สูงขึ้นตามไปด้วย โดยทั่วไปแล้วปริมาณเบสที่เหมาะสมเพื่อให้สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ปริมาณสูงๆไม่ควรเกิน 1.5 wt% เนื่องจากถ้าใส่เบสในปริมาณที่สูงขึ้นจะทำให้ไขมันเกิดปฏิกิริยากับเบสกลายเป็นสบู่ขึ้นทำให้ผลผลิตของไบโอดีเซลลดลง ส่วนการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นส่วนใหญ่นิยมใช้กรดไฮโดรคลอริกและกรดซัลฟิวริก ซึ่งการใช้กรดเป็นตัวเร่งจะใช้เวลาในการผลิตไบโอดีเซลนานกว่าการใช้เบสและต้องใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ในอัตราส่วนที่สูงกว่าด้วยแต่จะมีข้อดีตรงที่สามารถใช้กับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระค่อนข้างสูงได้ สำหรับการใช้น้ำมันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะนิยมใช้น้ำมันไขมันไก่เปส ซึ่งการใช้น้ำมันเป็นตัวเร่งจะทำให้สามารถผลิตไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูงและไม่เกิดสบู่แต่จะมีข้อเสียในเรื่องค่าใช้จ่ายในการลงทุนค่อนข้างสูง

4.6 เวลาในการทำปฏิกิริยา

Feedman et al. [30] พบว่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันขึ้นอยู่กับเวลา โดยในตอนต้นของปฏิกิริยาจะพบว่าปฏิกิริยาจะเกิดค่อนข้างช้าเนื่องจากการผสมและการกระจายตัวของแอลกอฮอล์ในน้ำมัน แต่หลังจากนั้นปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นค่อนข้างรวดเร็วจากนั้นจะค่อนข้างคงที่แม้ว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น

5. ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนวัฏภาค (phase-transfer catalysts)

Phase Transfer Catalysts (PTC) ถูกนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สารเคมีจากสารตั้งต้น 2 ชนิดที่ไม่สามารถผสมเข้ากันได้ โดยการทำหน้าที่เป็นตัวพาสารตั้งต้นชนิดหนึ่งจากเฟสหนึ่งเข้าไปทำปฏิกิริยากับอีกเฟสหนึ่งได้ เช่น การเร่งปฏิกิริยาระหว่าง 1-chlorooctane และสารละลาย sodium cyanide โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคประเภทเกลือ quaternary ammonium ดังภาพที่ 9 และ 10 โดยสารที่นิยมใช้ได้แก่ trioctylmethylammonium, tetra-*n*-butylammonium, หรือ hexadecyl-tri-*n*-butylphosphonium ion

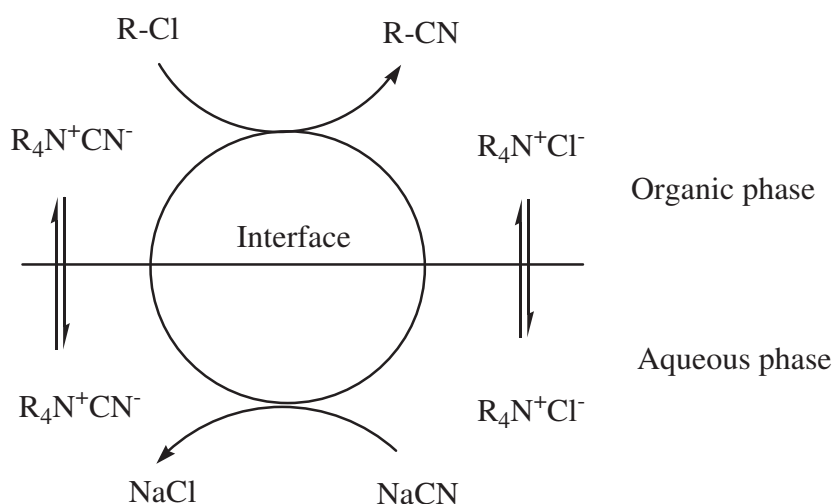
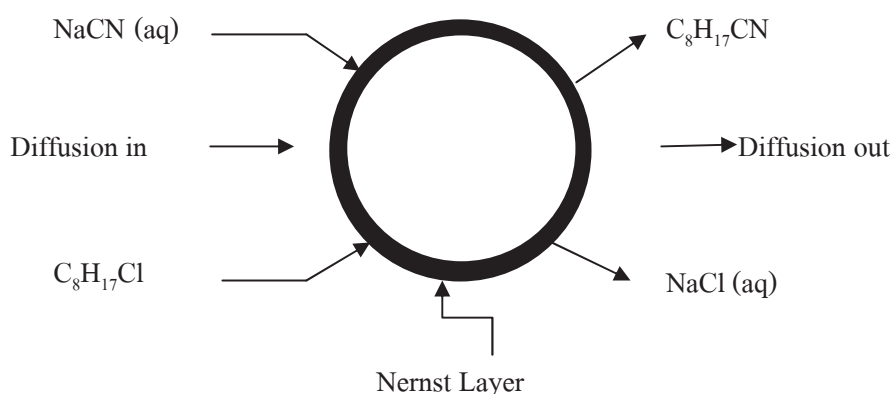


ภาพที่ 9 แสดงกลไกการทำงานของ phase transfer catalysts [35]

โดยกลไกในการเร่งปฏิกิริยาจะเริ่มจาก quaternary ammonium salts จะทำการพาเอา cyanide anion ที่อยู่ในชั้นน้ำไปสู่ชั้นอินทรีย์เพื่อทำปฏิกิริยากับ 1-chlorooctane ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 1-cyanooctane และ PTC ซึ่งจะกลับมาสู่ชั้นน้ำทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นวัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ซึ่งการมีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะช่วยเร่งปฏิกิริยาให้เกิดได้เร็วขึ้น

โดยกลไกการเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วย

1. การแพร่ของสารละลาย NaCN ทะลุผ่าน Nernst layer เข้าสู่ส่วนที่ว่องไวภายในเรซิน
2. การแลกเปลี่ยนระหว่าง CN^- กับ Cl^- ที่ส่วนที่ว่องไวของปฏิกิริยา
3. การแพร่ของ Cl^- ออกจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังวัฏภาคของน้ำ
4. การแพร่ของ R-Cl เข้าสู่ Nernst layer และส่วนว่องไวในเรซิน $\text{R}_4\text{N}^+\text{CN}^-$
5. การเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่าง R-Cl กับ เรซิน $\text{R}_4\text{N}^+\text{CN}^-$ ณ ส่วนที่ว่องไวเกิดเป็น R-CN และ Cl^-
6. R-CN แพร่ออกจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังวัฏภาคของสารอินทรีย์



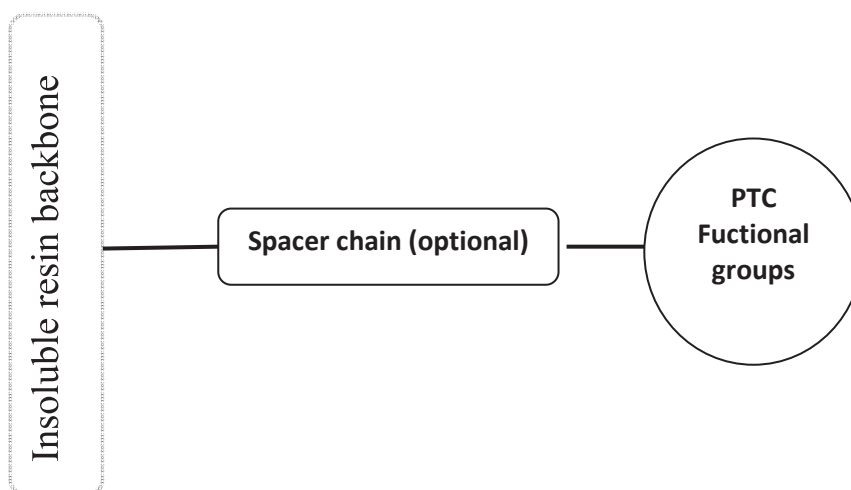
ภาพที่ 10 แสดงกลไกการแพร่ของสารในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 1-chlorooctane และสารละลาย sodium cyanide โดยใช้ phase transfer catalyst [35]

6. ความแตกต่างเบื้องต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนวัฏภาคประเภทละลายได้และไม่ละลาย

ในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนวัฏภาคประเภทไม่ละลายแตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนวัฏภาคแบบละลายได้ที่สำคัญประการหนึ่งคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดละลายได้จะสามารถละลายได้ทั้งใน 2 วัฏภาค (ในน้ำและในวัฏภาคของสารอินทรีย์) ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีเรซินเป็นตัวรองรับและไม่ละลายนั้นสารตั้งต้นจะกระจายตัวลงบนส่วนที่ว่องไวบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กระบวนการแพร่ของสารตั้งต้นมาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง

7. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนอิเล็กตรอนประเภทมีเรซินเป็นตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนอิเล็กตรอนประเภทมีเรซินเป็นตัวรองรับโดยทั่วไปจะประกอบด้วยโครงสร้าง 3 ส่วนที่สำคัญคือ เรซินที่เป็นตัวรองรับ, โซ่เชื่อมประสาน และหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ดังแสดงในภาพที่ 11

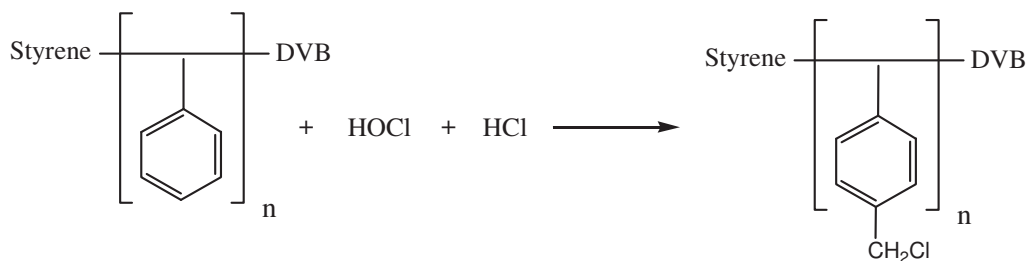


ภาพที่ 11 แสดงส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนอิเล็กตรอน [35]

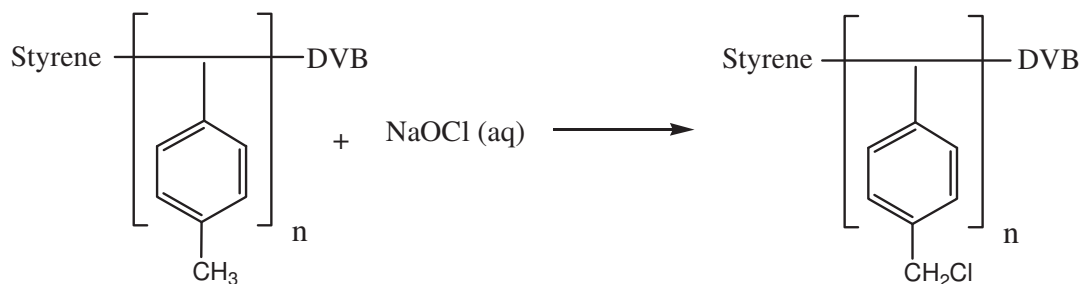
7.1 เรซินที่เป็นตัวรองรับ (resin support)

เรซินที่ใช้เป็นตัวรองรับส่วนใหญ่มักใช้ styrene-divinylbenzene หรือเรซินโกลีเคียกมาเป็นตัวรองรับ โดยเรซินชนิดนี้สามารถเตรียมได้หลายวิธีเช่น

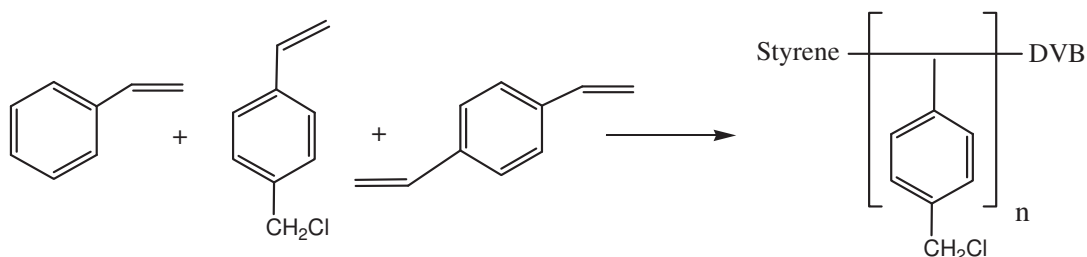
1. Chloromethylation of styrene-divinylbenzene copolymer



2. Chlorination of vinyltoluene-divinylbenzene copolymer



3. Terpolymerization of p-chloromethylstyrene with styrene and divinylbenzene



โดยตัวรองรับเรซินจะมีระดับการเชื่อมขวาง, อัตราส่วนของหมู่ chloromethylated และระดับของรูพรุนซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งโดยทั่วไปนิยมสังเคราะห์เรซินโดยอาศัยการทำปฏิกิริยา free radical suspension polymerization ของสไตรีน, ไดไวนิลเบนซีน และ p-vinylbenzylchloride ซึ่งปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ ที่ใช้ล้วนมีความสำคัญ เช่น ถ้าเพิ่มปริมาณของ p-vinylbenzylchloride ให้มากขึ้นและลดปริมาณของสไตรีนให้น้อยลงจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนาแน่นของหมู่ฟังก์ชันที่ไวต่อการเร่งปฏิกิริยา (PT-group density) เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็น hydrophilic รอบ ๆ active site เพิ่มขึ้นส่งผลให้หน่วยการแพร่ของสารอินทรีย์ที่เป็น hydrophobic มาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นความสมดุลระหว่าง hydrophilic-organophilic จะขึ้นอยู่กับชนิดของเรซินและหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ ซึ่งควรเตรียมให้เรซินมีความเหมาะสมต่อการแพร่มาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาของสารทั้งที่เป็น aqueous และ organic reagent ได้โดยง่าย

ปริมาณของ crosslinking agent ที่ใช้ก็มีความสำคัญโดยถ้าใช้ crosslinking agent ในปริมาณน้อย ๆ จะส่งผลให้เรซินมีความนิ่มและยืดหยุ่นรวมทั้งสูญเสียรูปร่าง แดกได้ง่าย แต่ถ้าใช้ crosslinking agent ในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้เรซินมี pore ที่เล็กลงและบวมตัวได้น้อยจะขัดขวางการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่เรซิน และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวน้อยลง นอกจากนี้การเพิ่มรพูนของเรซินในบางปฏิกิริยาก็มีผลทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วยโดยอาศัยการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่เรซิน แต่ถ้าเรซินมีรพูนมากเกินไปก็จะทำให้เรซินสูญเสียสมบัติเชิงกลและสามารถแตกออกเป็นอนุภาคเล็ก ๆ ได้ง่ายขึ้นเมื่อมีสารละลายไหลผ่าน

7.2 โซ่เชื่อมประสาน (spacer chain)

โซ่เชื่อมประสานที่ประกอบด้วยคาร์บอน 8-20 อะตอมจะช่วยแยกหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวกับส่วนของเรซินรองรับ โดยที่ระยะห่างของสายโซ่จะทำให้ศูนย์กลางของปฏิกิริยาแยกออกจากส่วนของสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้โมเลกุลเข้าไปใกล้ศูนย์กลางของปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

7.3 หมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (the active PTC functional group)

หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนอิเล็กตรอน ได้แก่ quaternary ammonium, phosphonium group, polyethylene glycol (PEG) chain, crown ether group, cryptans, calixarenes และ dipolar-aprotic สามารถที่จะตรึงบนตัวเรซินได้โดยใช้ปฏิกิริยาทางเคมีที่เหมาะสมเกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสามวัฏภาค โดยการเลือกชนิดของหมู่ฟังก์ชันเป็นเรื่องสำคัญโดยต้องให้มีความเหมาะสมกับระบบของปฏิกิริยาที่ใช้

8. ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนอิเล็กตรอน

8.1 อัตราเร็วในการกวน (agitation)

สำหรับปฏิกิริยาแบบสองวัฏภาคนั้นอัตราเร็วในการกวนเป็นปัจจัยสำคัญอย่างหนึ่งที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบละลายได้ โดยการกวนจะช่วยเพิ่มพื้นที่ระหว่างผิว (interfacial area) ทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้นส่งผลให้สามารถถ่ายโอนสารระหว่างวัฏภาคได้มากขึ้นด้วย ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบไม่ละลายนั้นอัตราเร็วในการกวนที่สูงขึ้นจะทำให้ nernst layer บางลงทำให้สารตั้งต้นสามารถแพร่เข้าไปสู่ส่วนที่ว่องไวในเรซินได้ดีขึ้น [35]

8.2 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst particle size)

สำหรับปฏิกิริยาของ 1-bromooctane กับสารละลาย sodium cyanide โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา polystyrene-bound benzyltributylphosphonium พบว่าขนาดอนุภาคมีผลต่ออัตราของปฏิกิริยา โดยอัตราการเข้าแทนที่ของ cyanide ion ที่เพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของอนุภาคเล็กลงแต่จะเริ่มคงที่ที่ $1/r$ (r คือรัศมีของอนุภาค) อยู่ระหว่าง $500-1,000 \text{ cm}^{-1}$ เนื่องจากปฏิกิริยาสามารถเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณ active site หรือใกล้กับพื้นผิว [35] เพราะฉะนั้นอัตราของปฏิกิริยาจึงขึ้นอยู่กับรัศมีอนุภาค ด้วยความสามารถที่สารตั้งต้นสามารถแพร่เข้าไปในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของอนุภาค ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวเร่งขนาดใหญ่ ทำให้อัตราการแพร่กระจายของสารตั้งต้นเข้าสู่ส่วนที่ว่องไวเกิดได้เร็วมากขึ้น

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

โดยทั่วไปแล้วการเพิ่มความหนาแน่นของตำแหน่งที่ว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาให้มากขึ้นจะทำให้เพิ่มความว่องไวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นด้วย แต่ถ้าปฏิกิริยานั้นถูกกำหนดโดยการแพร่ของสารตั้งต้น ปริมาณความหนาแน่นของตำแหน่งที่ว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีความสมดุลระหว่างความว่องไวที่มากขึ้น เนื่องมาจากปริมาณของตำแหน่งที่ว่องไวที่มากขึ้น หรือความว่องไวที่มากขึ้นอันมาจากการแพร่ที่สูงขึ้นของสารตั้งต้นที่ไม่มีข้อจำกัดโดยการลดปริมาณความหนาแน่นของตำแหน่งที่ว่องไวลง

8.4 อิทธิพลของการเชื่อมขวาง (crosslinking effect)

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อระดับการเชื่อมขวาง (crosslinking) เพิ่มขึ้นเพราะมีผลต่ออัตราการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่ส่วนที่ว่องไวในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา ลดต่ำลง เนื่องจากการเพิ่มระดับการเชื่อมขวางจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความแข็งเพิ่มมากขึ้นและการบวมตัวในตัวทำละลายน้อยลงส่งผลให้ลดอัตราการแพร่ของสารตั้งต้นด้วย

8.5 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ (amount of catalyst used)

อัตราของปฏิกิริยาขึ้นกับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นในกรณีของการใช้ polymer-bound crown ether พบว่าอัตราของปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันเชิงเส้นตรงกับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ แต่อย่างไรก็ตามยังพบว่าสำหรับปฏิกิริยาบางปฏิกิริยาเช่น อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ 1-bromooctane กับ potassium cyanide จะเป็นฟังก์ชันเส้นตรงจนถึงประมาณ 0.3 mole equivalent หลังจากนั้นจะเริ่มคงที่

9. การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

(catalyst degradation and catalyst recycle)

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเรซินเกิดได้ทั้งทางกายภาพและทางเคมี โดยการสลายตัวของ quaternary ammonium salts จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยเรซินที่มี -onium group มักจะมีระยะเวลาการใช้งานค่อนข้างนานหรือใช้งานซ้ำได้หลาย ๆ ครั้งถ้าใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรงเกินไป จีดจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. Anhydrous sodium sulfate (Fluka : anhydrous, purum $\geq$ 99.0%)
2. Ammonium thiocyanate (Scharlau : reagent grade)
3. Ammonium iron(III) sulfate-12-hydrate (Riedel-dehaen : analytical reagent)
4. Acetone (Commercial grade)
5. Benzoyl peroxide (Pan reac sistesis : humidified with $\sim$ 25% of H_2O)
6. 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol (Fluka : purum $\geq$ 99.0%)
7. Divinylbenzene (Aldrich chemistry : technical grade 80%)
8. Dimethyl formamide (Sigma-Aldrich : analytical reagent)
9. Distilled water
10. 2-Ethyl-1-hexanol (Fluka : purum $\geq$ 99.0%)
11. Methanol (Union Intraco Co., Ltd. : commercial grade)
12. Nitric acid (LAB-SCAN : analytical reagent 70%wt)
13. Pyridine (Ajax Fine Finechem : analytical reagent)
14. Palm oil (Morakot Industries Co., Ltd : refined palm olein from pericarp)
15. Polyvinyl alcohol (Aldrich chemistry : 87-89% hydrolyzed M_w 31,000-50,000)
16. Sodium hydroxide (Merck : analytical reagent)
17. Silver nitrate (Poch S.A. : p.a. grade)
18. Sodium chloride (LAB-SCAN : analytical reagent)
19. Styrene monomer (Sigma-Aldrich : purum $\geq$ 99.0%)
20. Trioctylamine (Fluka : purum $\geq$ 98.0%)
21. Tributylamine (Sigma-Aldrich : purum $\geq$ 98.5%)

22. Triethylamine (Fluka : puriss p.a $\geq 99.5\%$)
23. Triethanolamine (Unilab : laboratory reagent)
24. 4-Vinylbenzyl chloride (Sigma-Aldrich : purum $\geq 99.0\%$)

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. Adapter
2. Beaker
3. Buchner Funnel
4. Bulb
5. Burette
6. Clamp/Clamp holder
7. Condenser
8. Conical flask with joint
9. Cylinder
10. Dropper
11. Erlenmeyer flask
12. Filter paper
13. Glass reactor
14. Glass funnel
15. Hot plate with stirrer
16. Mechanical stirrer
17. Magnetic bar
18. 3-Necked round bottom flask
19. Pipette
20. Stirring rod
21. Separatory funnel
22. Suction flask
23. Stopper
24. Spatula
25. Soxhlet extractor

26. Test sieve
27. Thermometer
28. Vial tube
29. Vacuum oven with pump
30. Volumetric flask
31. Vacuum adapter
32. 3 way adapter
33. Water bath with temperature controller

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Fourier transform infrared spectrometer (Bruker Optik GmbH : Vertex70, Germany)
2. เครื่อง GC (shimadzu : GC-14B, Japan)
3. Scanning Electron Microscope (CamScan: MX-2000, England)
4. Thermogravimetric analyzer (Mettler Toledo : TGA/DSC1, Switzerland)
5. CHNS/O analyzer (Perkin Elmer : PE2400 seriesII, USA)

วิธีดำเนินงานวิจัย

1. การทำมอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์

1.1 สไตรีน (ST)

เติมสไตรีนมอนอเมอร์ลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร ล้างสไตรีนด้วยสารละลาย NaOH (5%w/w) 50 มิลลิลิตรแล้วเขย่า จากนั้นสารละลายจะถูกแยกออกเป็น 2 ส่วนให้แยกเอาส่วนที่เป็นสีแดงออก และล้างต่อไปด้วย NaOH (5%w/w) 50 มิลลิลิตรจนสารละลายใส จากนั้นให้ล้างสไตรีนด้วยน้ำกลั่นจนน้ำล้างเป็นกลาง แล้วแยกเอาส่วนที่เป็นชั้นน้ำทิ้งไปเก็บส่วนที่เป็นสไตรีนมอนอเมอร์ไว้ในขวดรูปชมพู่ จากนั้นจะทำให้แห้งด้วย anhydrous Na_2SO_4 แล้วเติม 2,6-di-tert-butyl-*p*-cresol จำนวนเล็กน้อย ปิดปากขวดทิ้งไว้ 1 คืน จากนั้นให้กรองเอาส่วนที่เป็นของแข็งออกแล้วนำสารละลายที่ได้ไปกลั่นภายใต้ความดันต่ำที่ 30 °C จะได้สไตรีนมอนอเมอร์เป็นสารละลายใสไม่มีสี จากนั้นเก็บใส่ขวดปิดปากอย่างมิดชิด โดยเก็บที่อุณหภูมิ 4 °C

1.2 ไดไวนิลเบนซีน (DVB)

เติมไดไวนิลเบนซีนลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วล้างไดไวนิลเบนซีนด้วยสารละลาย NaOH (5%w/w) 50 มิลลิลิตรแล้วเขย่า จากนั้นสารละลายจะถูกแยกออกเป็น 2 ส่วนให้แยกเอาส่วนที่เป็นสีแดงออกและล้างต่อไปด้วย NaOH (5%w/w) 50 มิลลิลิตรจนสารละลายใส จากนั้นให้ล้างไดไวนิลเบนซีนด้วยน้ำกลั่นจนน้ำล้างเป็นกลาง แล้วแยกเอาส่วนที่เป็นชั้นน้ำทิ้งไปเก็บส่วนที่เป็นไดไวนิลเบนซีนไว้ในขวดรูปชมพู่ จากนั้นจะทำให้แห้งด้วย anhydrous Na_2SO_4 แล้วเติม 2,6-di-tert-butyl-*p*-cresol จำนวนเล็กน้อย ปิดปากขวดทิ้งไว้ 1 คืน จากนั้นให้กรองเอาส่วนที่เป็นของแข็งออก แล้วนำสารละลายที่ได้ไปกลั่นภายใต้ความดันต่ำที่ 30 °C จะได้ไดไวนิลเบนซีนเป็นสารละลายใสไม่มีสี จากนั้นเก็บใส่ขวดปิดปากอย่างมิดชิดโดยเก็บที่อุณหภูมิ 4 °C

1.3 ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ (VBC)

เติมไวนิลเบนซิลคลอไรด์ลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วล้างไดไวนิลเบนซีนด้วยสารละลาย NaOH (5%w/w) 50 มิลลิลิตรแล้วเขย่า จากนั้นสารละลายจะถูกแยกออกเป็น 2 ส่วนให้แยกเอาส่วนที่เป็นสีแดงออกและล้างต่อไปด้วย NaOH (5%w/w) 50 มิลลิลิตรจนสารละลายใส จากนั้นให้ล้างไวนิลเบนซิลคลอไรด์ด้วยน้ำกลั่นจนน้ำล้างเป็นกลาง แล้วแยกเอาส่วนที่เป็นชั้นน้ำทิ้งไปเก็บส่วนที่เป็นไวนิลเบนซิลคลอไรด์ไว้ในขวดรูปชมพู่ จากนั้นจะทำให้แห้งด้วย anhydrous Na_2SO_4 แล้วเติม 2,6-di-tert-butyl-*p*-cresol จำนวนเล็กน้อย ปิดปากขวดทิ้งไว้ 1 คืน จากนั้นให้กรองเอาส่วนที่เป็นของแข็งออก แล้วนำสารละลายที่ได้ไปกลั่นภายใต้ความดันต่ำที่ 30 °C จะได้ไวนิลเบนซิลคลอไรด์เป็นสารละลายใส จากนั้นเก็บใส่ขวดปิดปากอย่างมิดชิดโดยเก็บที่อุณหภูมิ 4 °C

2. การสังเคราะห์ตัวรองรับคอลลอยเมทีลเตตสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์

เติมน้ำกลั่น 150 มิลลิลิตรลงใน glass reactor ขนาด 500 มิลลิลิตร จากนั้นทำการเติมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ประมาณ 0.5 %w/w แล้วทำการกวนให้ละลายที่อุณหภูมิ 72 °C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเตรียมสารละลายผสมระหว่างสไตรีนมอนอเมอร์, ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ และไดไวนิลเบนซีน ตามอัตราส่วนโดยโมลเป็น 66 : 30 : 4 ตามลำดับ และทำการละลาย Benzoyl peroxide ประมาณ 1 wt% ของมอนอเมอร์ ลงในสารละลายที่เตรียมไว้ จากนั้นเติม 2-Ethyl-1-hexanol ลงไปประมาณ 30 wt% ของมอนอเมอร์ จากนั้นจึงเทสารละลายผสมที่เตรียมไว้ลงใน reactor แล้วทำการกวนด้วยความเร็วรอบ 1200 rpm อุณหภูมิ 72 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้สภาวะไนโตรเจน จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 95 °C แล้วปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นทำการ

กรองเอาพอลิ-เมอร์ที่ได้แล้วทำการล้างด้วยน้ำร้อนหลาย ๆ ครั้ง จากนั้นล้างตะกอนด้วยเมทานอล แล้วนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปทำการสกัดร้อนด้วยโทลูอินผ่านกระบวนการ soxhlet extraction เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ได้ล้างด้วยอะซิโตนแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อพอลิเมอร์แห้งเรียบร้อยแล้วนำไปคัดขนาดด้วย test sieve ให้มีขนาด 75-150 μm สำหรับการสังเคราะห์ตัวรองรับพอลิเมอร์ในอัตราส่วนโดยโมลอื่นๆสามารถทำได้ในทำนองเดียวกันดังตารางที่ 7 จากนั้นทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR, SEM , EA และ TGA และนำไปวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยวิธีตัดแปลงของโวลาร์ด

ตารางที่ 7 แสดงอัตราส่วนโดยโมลของมอนอเมอร์ที่ใช้ที่อัตราส่วนต่างๆ

Molar ratio Styrene:VBC:DVB	Crosslink density (% mol)	Reaction time (h)
66 : 30 : 4	4	10
46 : 50 : 4	4	10
26 : 70 : 4	4	10

3. การหาปริมาณคลอไรด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์โดยวิธีตัดแปลงของโวลาร์ด

ใส่กลอโรเมทิลเลเตคสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ 0.20 กรัมและไพรดีน 10 มิลลิลิตรในขวดรูปชมพู่ขนาด 50 มิลลิลิตรแล้วทำการกวนทิ้งไว้ 1 คืนที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 80 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นแล้วเติมน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร เติมกรดไนตริกเข้มข้น 70 wt% 7 มิลลิลิตรและปิเปตสารละลายซิลเวอร์ไนเตรดเข้มข้น 0.1 M จำนวน 10 มิลลิลิตร กวนเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นทำการกรองแล้วนำสารละลายที่ได้เติมอินดิเคเตอร์เฟอร์ริกอลัม (แอมโมเนียมเฟอร์ริกซัลเฟต 40 wt% และเติมกรดไนตริก 1-2 หยด) 5 หยด นำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียมไทโอไซยาเนตเข้มข้น 0.1M จนได้สารละลายสีน้ำตาลแดง จากนั้นคำนวณหาปริมาณคลอไรด์ในตัวรองรับพอลิเมอร์

4. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชัน

ซึ่งคลอโรเมทิลเตตสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ 5 กรัมและตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ 30 มิลลิลิตรใส่ลงในขวดก้นกลมและทำการกวนที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เติมสารประกอบเอมีนในอัตราส่วนโดยโมลของ CH_2Cl ในตัวรองรับพอลิเมอร์ต่อสารประกอบเอมีนเป็น 1 : 10 และกวนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 7 วัน กรองและล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเมทานอลและอะซิโตน จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทำการไทเทรตเพื่อหาปริมาณคลอไรด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีดัดแปลงของโวลาร์ด

ตารางที่ 8 แสดงชนิดของสารประกอบเอมีนที่ใช้และสภาวะในการทดลอง

Amine compound	Reaction temperature (°C)	Reaction time (days)
Triethylamine	60	7
Tributylamine	60	7
Trioctylamine **	60	7
Triethanolamine	60	7

** หมายถึง จะใช้ตัวทำละลาย 1,4 Dioxane แทนไดเมทิลฟอร์มาไมด์เนื่องจาก trioctylamine ไม่ละลายในไดเมทิลฟอร์มาไมด์

5. การหาปริมาณแอนไอออนคลอไรด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีดัดแปลงของโวลาร์ด

ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา 0.20 กรัมและตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ 10 มิลลิลิตรใส่ลงในขวดรูปชมพู่และทำการกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเติมกรดไนตริกเข้มข้น 70 wt% 3 มิลลิลิตร กวนเป็นเวลา 60 นาที จากนั้นเติมน้ำ 50 มิลลิลิตรและสารละลาย 0.1 M ซิลเวอร์ไนเตรดปริมาณ 10 มิลลิลิตร จากนั้นทำการกรองและนำสารละลายที่ได้เติมอินดิเคเตอร์เฟอร์ริกออกไซด์ (แอมโมเนียมเฟอร์ริกซัลเฟต 40 wt% และเติมกรดไนตริก 1-2 หยด) 5 หยด นำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียมไทโอไซยาเนตเข้มข้น 0.1M จนได้สารละลายสีน้ำตาลแดง แล้วคำนวณหาปริมาณคลอไรด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา

6. การสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน

นำน้ำมันปาล์มใส่ลงในบีกเกอร์แล้วทำการอุ่นเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นชั่งน้ำมันปาล์ม 30 กรัมใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตรและอุ่นให้มีอุณหภูมิตามต้องการ จากนั้นทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปน้ำมันปาล์มในอัตราส่วน 4 % wt ของน้ำมันที่ใช้ แล้วทำการกวนด้วยอัตราเร็ว 400 rpm และอุ่นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการชั่ง โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5 wt% ของน้ำมันที่นำมาทำการละลายในเมทานอล จากนั้นจึงเติม สารละลายที่ได้ลงไปน้ำมันปาล์มที่เตรียมไว้และปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนด เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงนำสารละลายที่ได้มาทำการกรองเพื่อแยกเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกและปล่อยให้เกิดการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซลและกลีเซอรอลในกรวยแยก จากนั้นทำการไขเอาชั้นกลีเซอรอลทิ้งไปและทำการล้างน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ด้วยน้ำร้อนหลาย ๆ ครั้งจนกระทั่งน้ำล้างใสและเป็นกลาง แล้วนำน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มาทำการอุ่นให้ร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C เพื่อกำจัดน้ำและเมทานอลที่เหลืออยู่ออกไป จากนั้นปล่อยให้เย็นและเติม anhydrous sodium sulfate ทิ้งไว้ 30 นาที จากนั้นทำการกรองแล้วนำไปชั่งน้ำหนักและเก็บไว้ในภาชนะที่สะอาดและปิดมิดชิด และทำการวัดหาค่า % fatty acid methyl ester (%FAME) โดยใช้เครื่อง Gas chromatography จากนั้นคำนวณหา % yield ดังสมการที่ 3

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

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

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

$$MW_i = \text{น้ำหนักโมเลกุลของ fatty acid } i \text{ ในน้ำมันปาล์ม}$$

$$MW_{ester} = \text{น้ำหนักโมเลกุลของ fatty acid ester}$$

$$MW_{oil} = \text{น้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันปาล์ม}$$

$$\% m_i = \text{เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ fatty acid } i \text{ ในน้ำมันปาล์ม}$$

$$m_{ester} = \text{น้ำหนักของเอสเทอร์ที่ชั่งได้ (g)}$$

$$m_{oil} = \text{น้ำหนักของน้ำมันปาล์มที่ใช้ (g)}$$

ตารางที่ 9 แสดงสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

Palm oil (g)	Quantity of cat. (g)	NaOH (wt% oil)	Molar ratio Oil : methanol	Reaction time (h)	Reaction temperature (°C)
30.0	1.2	0.5	1:5	0.5	40
			1:10	1.5	50
			1:15	2.5	60
			1:20		

7. การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

หลังจากทำการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลแล้วทำการกรองเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาทำการสกัดด้วยอะซิโตนร้อนผ่านกระบวนการ soxhlet extraction เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อกำจัดน้ำมันไบโอดีเซลและกลีเซอรอลที่ติดอยู่ออก จากนั้นแช่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายผสมระหว่างอะซิโตน, น้ำ, และโซเดียมคลอไรด์เป็นเวลา 1 คืน จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใส่ในคอลัมน์แล้วผ่านสารละลายผสมที่เตรียมไว้ลงไปอย่างช้า ๆ หลาย ๆ ครั้ง จากนั้นทำการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้งจนน้ำล้างไม่มีปริมาณคลอไรด์เหลืออยู่ ซึ่งทดสอบโดยการหยดลงในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตจนไม่มีตะกอนขาวเกิดขึ้น จากนั้นทำการล้างด้วยอะซิโตน แล้วจึงนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 °C จากนั้นนำไปทำการไทเทรตเพื่อหาปริมาณคลอไรด์โดยใช้วิธีคัดแปลงของโวลาร์ดต่อไป

8. การวิเคราะห์หาปริมาณ % fatty acid methyl ester (%FAME)

ในการวิเคราะห์หาปริมาณ %FAME ในน้ำมันไบโอดีเซลนั้นจะใช้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค gas chromatography ตามมาตรฐาน EN14103 โดยใช้เครื่อง GC รุ่น shimadzu GC-14B และใช้ methyl heptadecanoate เป็นสารมาตรฐาน โดยในการทดสอบจะใช้สภาวะดังตารางที่ 10 โดยการเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดสอบจะใช้น้ำหนักตัวอย่างประมาณ 0.05 กรัมและใช้น้ำหนักสารมาตรฐานประมาณ 0.03 กรัม โดยมี *n*-heptane เป็นตัวทำละลาย

ตารางที่ 10 แสดงสภาวะที่ใช้ในการทดสอบ GC

Carrier gas	He 125 kPa , 1.5 ml/min
Make up gas	20 kPa
H ₂	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

ในการวิเคราะห์หาปริมาณ % FAME นั้นจะใช้ข้อมูลที่ได้จาก chromatogram มาใช้ในการคำนวณดังสมการที่ 4

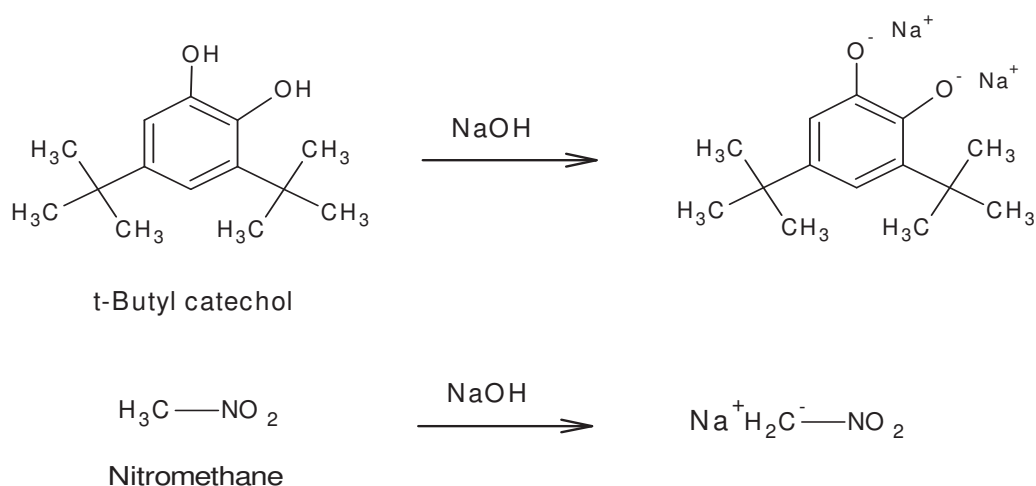
$$\%FAME = \frac{Area_{sample}}{Weight_{sample}} \times \frac{Weight_{standard}}{Area_{standard}} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{สมการที่ 4}$$

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

1. การทำมอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์

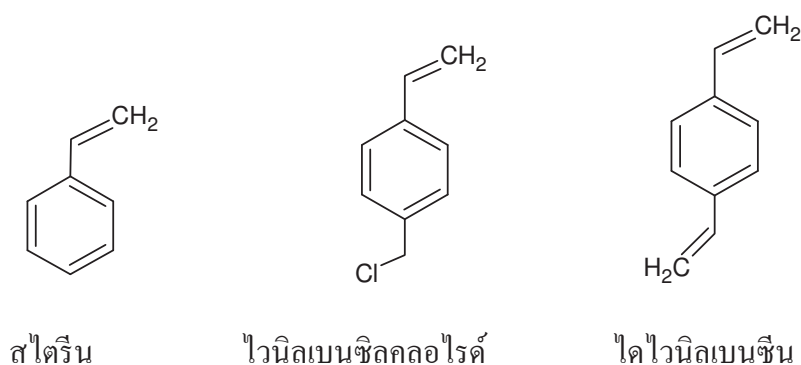
สไตรีน, ไดไวนิลเบนซีนและไวนิลเบนซิลคลอไรด์ สามารถทำให้บริสุทธิ์ปราศจากตัวหน่วงปฏิกิริยาได้แก่ *t*-Butyl catechol และ Nitromethane โดยการสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยก่อนที่นำมาสกัดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะมีลักษณะใส เมื่อผ่านการสกัดแล้วสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะเปลี่ยนเป็นสีแดง เนื่องจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยากับตัวหน่วงปฏิกิริยาที่ปนอยู่ในมอนอเมอร์กลายเป็นเกลือที่สามารถละลายในชั้นน้ำได้ ดังแสดงในภาพที่ 12 ส่วนในชั้นของมอนอเมอร์จะได้สารละลายที่มีลักษณะสีเหลืองใส จากนั้นแยกชั้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ออกแล้วล้างชั้นของมอนอเมอร์ด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดเกลือของตัวหน่วงปฏิกิริยาที่เหลืออยู่ออก จากนั้นทำให้แห้งด้วย anhydrous Na_2SO_4 แล้วทำการกลั่นที่ความดันต่ำ โดยมอนอเมอร์ที่กลั่นออกมาจะมีลักษณะใสไม่มีสี ซึ่งผลจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR แสดงดังภาพที่ 19 และ โครงสร้างของมอนอเมอร์แต่ละตัวแสดงดังภาพที่ 13



ภาพที่ 12 การสกัดแยกตัวหน่วงปฏิกิริยาออกจากมอนอเมอร์

2. การสังเคราะห์ตัวรองรับคลอโรเมทิลเตตสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์

ในการเตรียมคลอโรเมทิลเตตสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ซึ่งใช้เป็นตัวรองรับพอลิเมอร์นั้นจะเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาเทอร์พอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างสไตรีนมอนอเมอร์และไวนิลเบนซิลคลอไรด์โดยมีไดไวนิลเบนซีนเป็นสารเชื่อมขวาง ซึ่งสามารถเตรียมได้จากการสังเคราะห์แบบ suspension polymerization โดยมี benzoyl peroxide เป็น initiator และใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็น stabilizer และใช้ 2-ethyl-1-hexanol เป็น porogent โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังภาพที่ 14 จึงทำให้โคพอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะเป็นร่างแหสามารถบวมตัวในตัวทำละลายอินทรีย์แต่ไม่สามารถละลายได้ โดยตัวรองรับคลอโรเมทิลเตตสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นเม็ดของแข็งสีขาว โดยค่าของผลผลิตคลอโรเมทิลเตตสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้แสดงดังตารางที่ 11

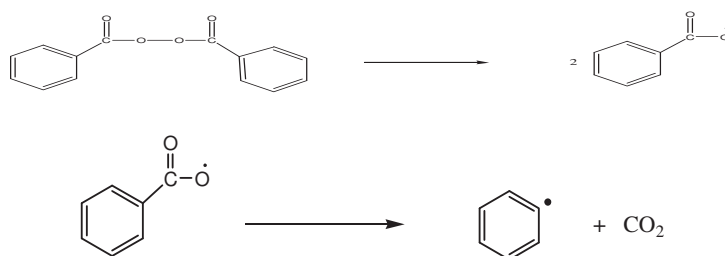


ภาพที่ 13 แสดงโครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ที่ใช้

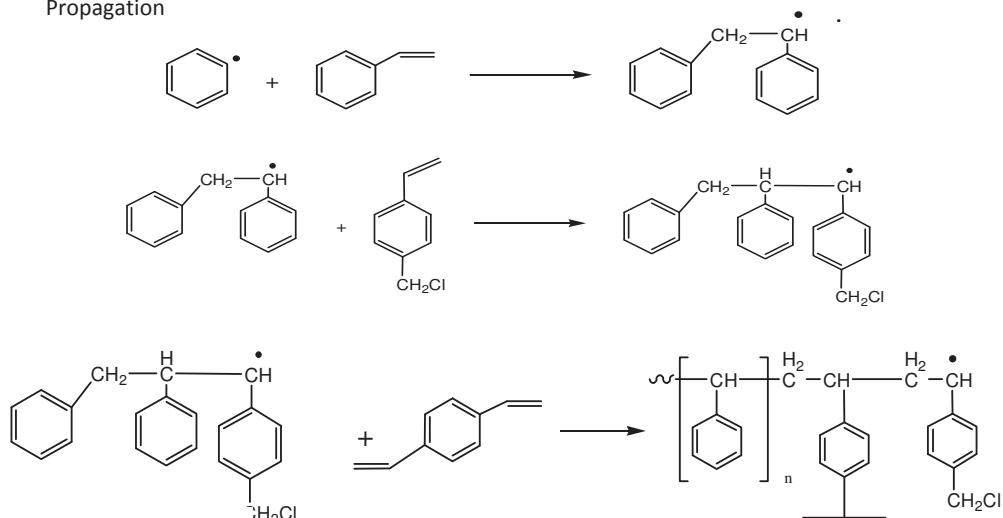
ตารางที่ 11 แสดงเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของตัวรองรับพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

อัตราส่วนโดยโมลของ Styrene : VBC : DVB	% yield
60 : 30 : 4	84.38
46 : 50 : 4	72.67
27 : 70 : 4	69.72

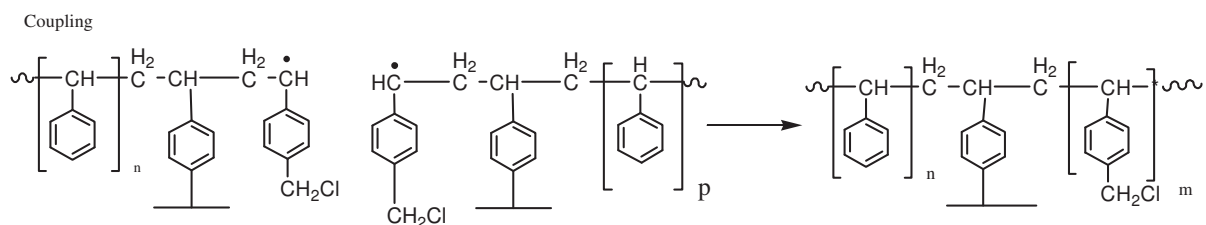
Initiation



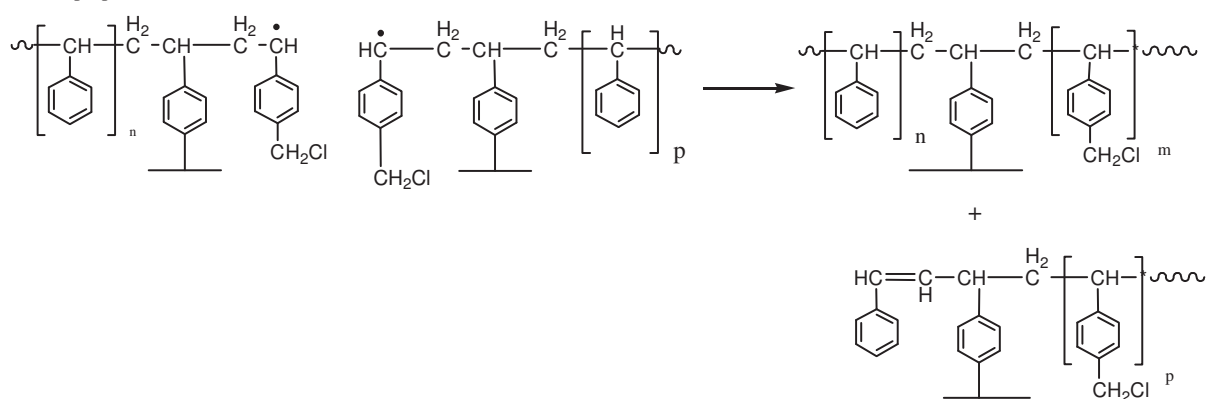
Propagation



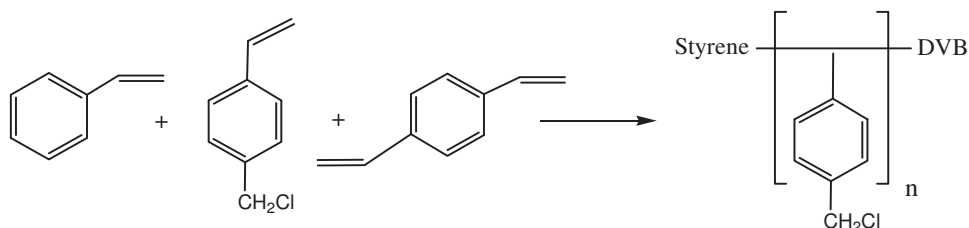
Termination



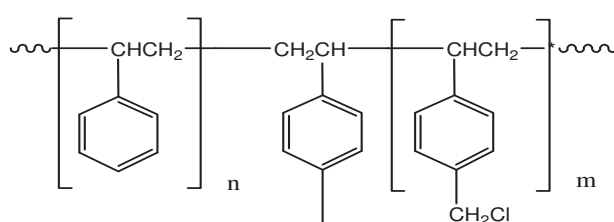
Disproportionation



ภาพที่ 14 แสดงกลไกการเกิด free radical random copolymerization ระหว่างสไตรีน, ไวนิลเบนซิลคลอไรด์และไดไวนิลเบนซีน



ภาพที่ 15 แสดงปฏิกิริยาเทอร์พอลิเมอร์ไชนระหว่าง ST, VBC และ DVB



ภาพที่ 16 แสดงโครงสร้างทางเคมีของคลอโรเมทิลเตตสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์

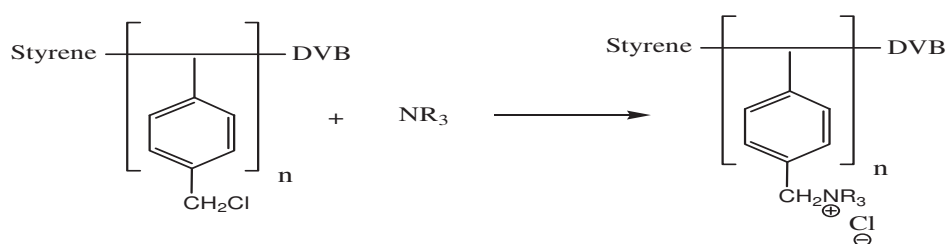
ในการสังเคราะห์คลอโรเมทิลเตตสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์นั้นจะมีการเติม 2-ethyl-1-hexanol ซึ่งทำหน้าที่เป็น porogent ให้กับพอลิเมอร์ โดย 2-ethyl-1-hexanol จะละลายได้ในมอนอเมอร์แต่ไม่สามารถละลายพอลิเมอร์ได้ เมื่อถูกดึงออกจึงทิ้งช่องว่างไว้ในตัวพอลิเมอร์ ทำให้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็น macroporous resin ทำให้สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยาเคมีได้ [35] ดังแสดงในภาพที่ 21 นอกจากนี้เมื่อทำการสังเคราะห์คลอโรเมทิลเตตสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ได้แล้วจะต้องทำการคัดขนาดให้อยู่ในช่วง 75-150 μm เพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น [35] สำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR ของคลอโรเมทิลเตตสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์จะแสดงได้ดังภาพที่ 20

ปริมาณของไดไวนิลเบนซีนที่ใช้เป็นสารเชื่อมขวางมีความสำคัญต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะสังเคราะห์ได้เนื่องจากหากใช้ปริมาณไดไวนิลเบนซีนน้อยเกินไปจะส่งผลให้เรซินที่ได้มีความอ่อนตัวและยืดหยุ่นและอาจจะแตกหักหรือแตกสลายได้ง่ายมีความแข็งแรงเชิงกลที่ต่ำ แต่ถ้าหากใช้ปริมาณไดไวนิลเบนซีนมากเกินไปจะส่งผลให้มีขนาดรูพรุน (pore) ที่เล็กและบวมตัวในตัวทำละลายได้น้อยลงส่งผลให้รีเอเจนต์แพร่เข้าสู่ตัวเรซินได้ยากทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดน้อยลงได้ ดังนั้นปริมาณของไดไวนิลเบนซีนที่เหมาะสมจึงควรมีความสมดุลทั้งในเรื่องการบวมตัวในตัวทำละลายและความแข็งแรงเชิงกล ซึ่งจากรายงานของ C.M. Stark et.al [35] พบว่าตัวรองรับพอลิเมอร์ควรมีปริมาณสารเชื่อมขวางในช่วง 2-10 % โดยน้ำหนัก

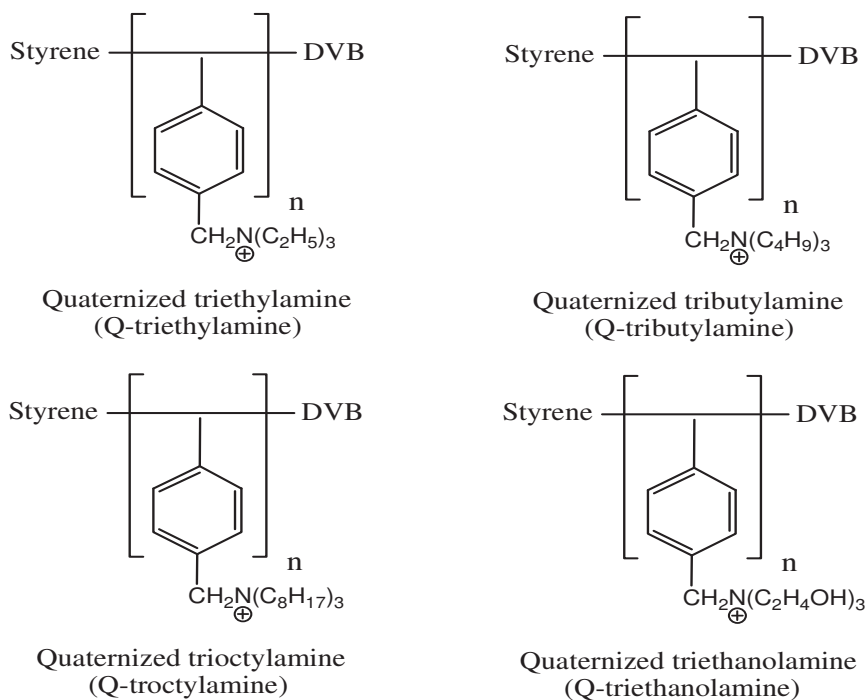
ในการสังเคราะห์คลอโรเมทิลเตตสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์นั้นนอกจากจะเกิดปฏิกิริยาเทอร์พอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างมอนอเมอร์ทั้งสามชนิดแล้วยังอาจเกิดการแข่งขันกับปฏิกิริยาโฮโมพอลิเมอร์ไรเซชันด้วย ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการทำให้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ได้บริสุทธิ์ โดยการนำเอาคลอโรเมทิลเตตสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มาทำการสกัดด้วยโทลูอีนร้อนผ่านกระบวนการ soxhlet extraction เนื่องจากโทลูอีนสามารถละลายพอลิสไตรีนและพอลิไวนิลเบนซิลคลอไรด์ได้ [36] และยังสามารถละลายเอาเบนโซิลเพอร์ออกไซด์ที่เหลือรวมทั้ง 2-ethyl-1-hexanol ออกไปด้วย

3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชัน

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบนั้นสามารถเตรียมได้จากการนำคลอโรเมทิลเตตสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชันกับสารประกอบเอมีนชนิดต่าง ๆ ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด polymer supported phase transfer catalyst โดยการนำเอาตัวรองรับคลอโรเมทิลเตตสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์มาแช่ในตัวทำละลายเพื่อทำให้สายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดการบวมตัวทำให้สารประกอบเอมีนสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ทั้งภายนอกและภายในตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากที่สุด โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเกิดผ่านกลไกปฏิกิริยาแบบ SN_2 ดังภาพที่ 17 สำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้แสดงดังภาพที่ 22



ภาพที่ 17 แสดงปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชันระหว่างตัวรองรับพอลิเมอร์กับสารประกอบเอมีน

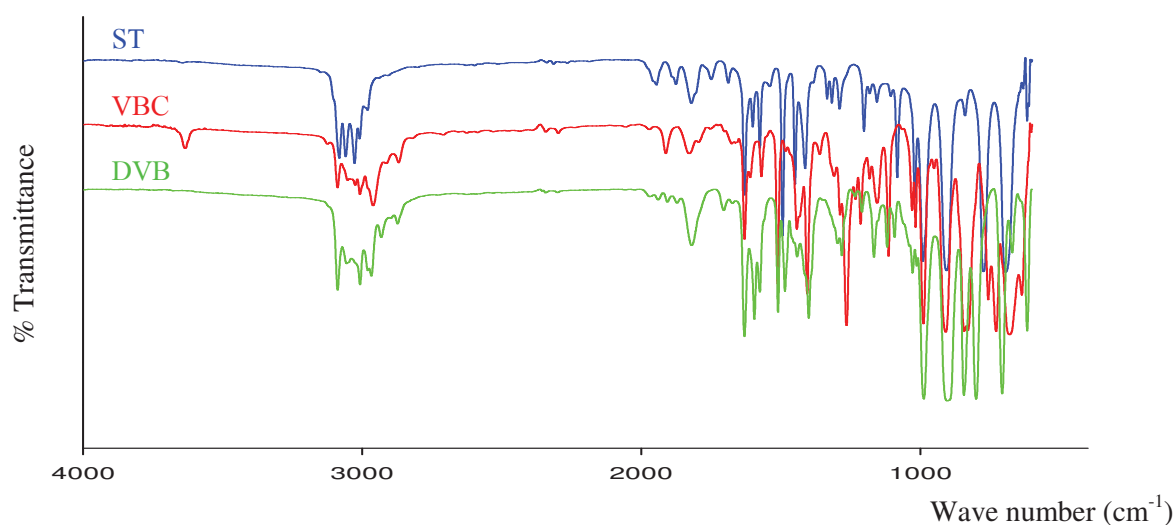


ภาพที่ 18 แสดงโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

4. การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR

4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของมोनอเมอร์

มอนอเมอร์ที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับพอลิเมอร์ได้แก่ สไตรีน, ไวนิลเบนซิลคลอไรด์และไคไวนิลเบนซีน ซึ่งมีโครงสร้างดังแสดงในภาพที่ 13 หลังจากผ่านการทำหีบรีสุทธ์แล้ว สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR ดังแสดงในภาพที่ 19



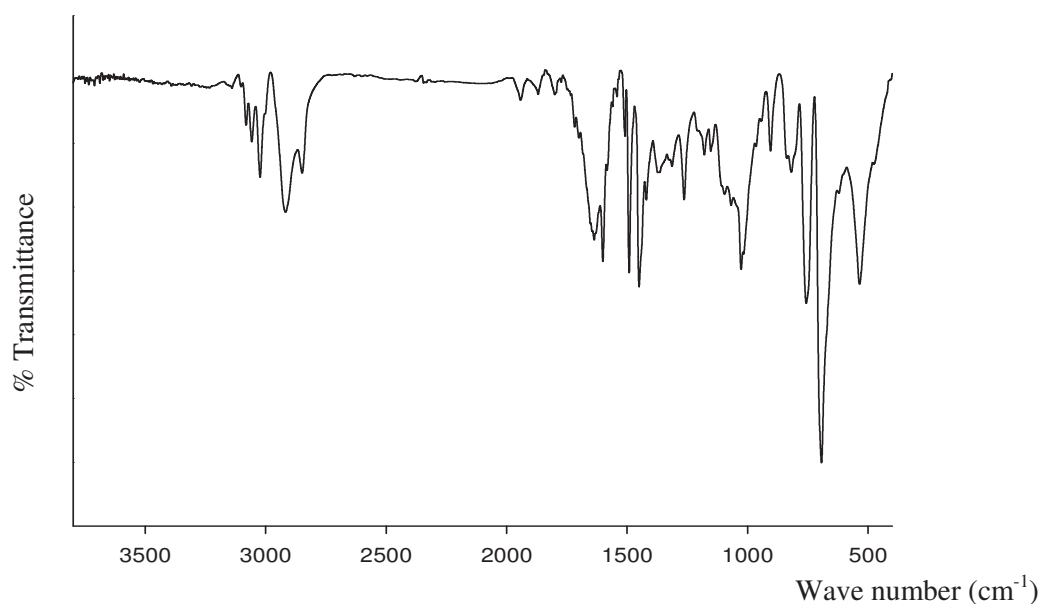
ภาพที่ 19 แสดง FTIR spectrum ของมอนอเมอร์ที่ใช้

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ขอมอนอเมอร์จะพบเลขคลื่นแสดงการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของมอนอเมอร์ที่ใช้ได้แก่

- 3027-3082 cm^{-1} แสดงถึง C-H stretching ของวงแหวนอะโรมาติก
- 1667-2000 cm^{-1} แสดงถึงการเกิดโอเวอร์โทนของวงแหวนอะโรมาติก
- 1630 cm^{-1} แสดงถึง C=C stretching ของหมู่ไวนิล
- 1494, 1601 cm^{-1} แสดงถึง C=C stretching ของวงแหวนอะโรมาติก
- 1265 cm^{-1} แสดงถึง $\text{CH}_2\text{-Cl}$ bending ของหมู่คลอโรเมทิลเตต
- 906 cm^{-1} แสดงถึง C-H bending ของวงแหวนอะโรมาติก
- 842 cm^{-1} แสดงถึง para-di substituted ของวงแหวนอะโรมาติก
- 729 cm^{-1} แสดงถึง C-Cl stretching ของหมู่คลอโรเมทิลเตต
- 695, 774 cm^{-1} แสดงถึง mono substituted ของวงแหวนอะโรมาติก

4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวรองรับพอลิเมอร์

ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสไตรีนมอนอเมอร์กับไวนิลเบนซิลคลอไรด์โดยมีไดไวนิลเบนซีนเป็นสารเชื่อมขวาง พบว่าจะได้ตัวรองรับพอลิเมอร์เป็นคลอโรเมทิลเตตสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ ดังภาพที่ 16 ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR จะพบเลขคลื่นการดูดกลืนแสงที่แสดงเอกลักษณ์ของคลอโรเมทิลเตตสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ ดังภาพที่ 20



ภาพที่ 20 แสดง FTIR spectrum ของตัวรองรับพอลิเมอร์

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ของตัวรองรับพอลิเมอร์จะพบเลขคลื่นแสดงการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของมอนอเมอร์ที่ใช้ ได้แก่

3024 cm^{-1} แสดงถึง C-H stretching ของวงแหวนอะโรมาติก

1670-2000 cm^{-1} แสดงถึงการเกิดโอเวอร์โทนของวงแหวนอะโรมาติก

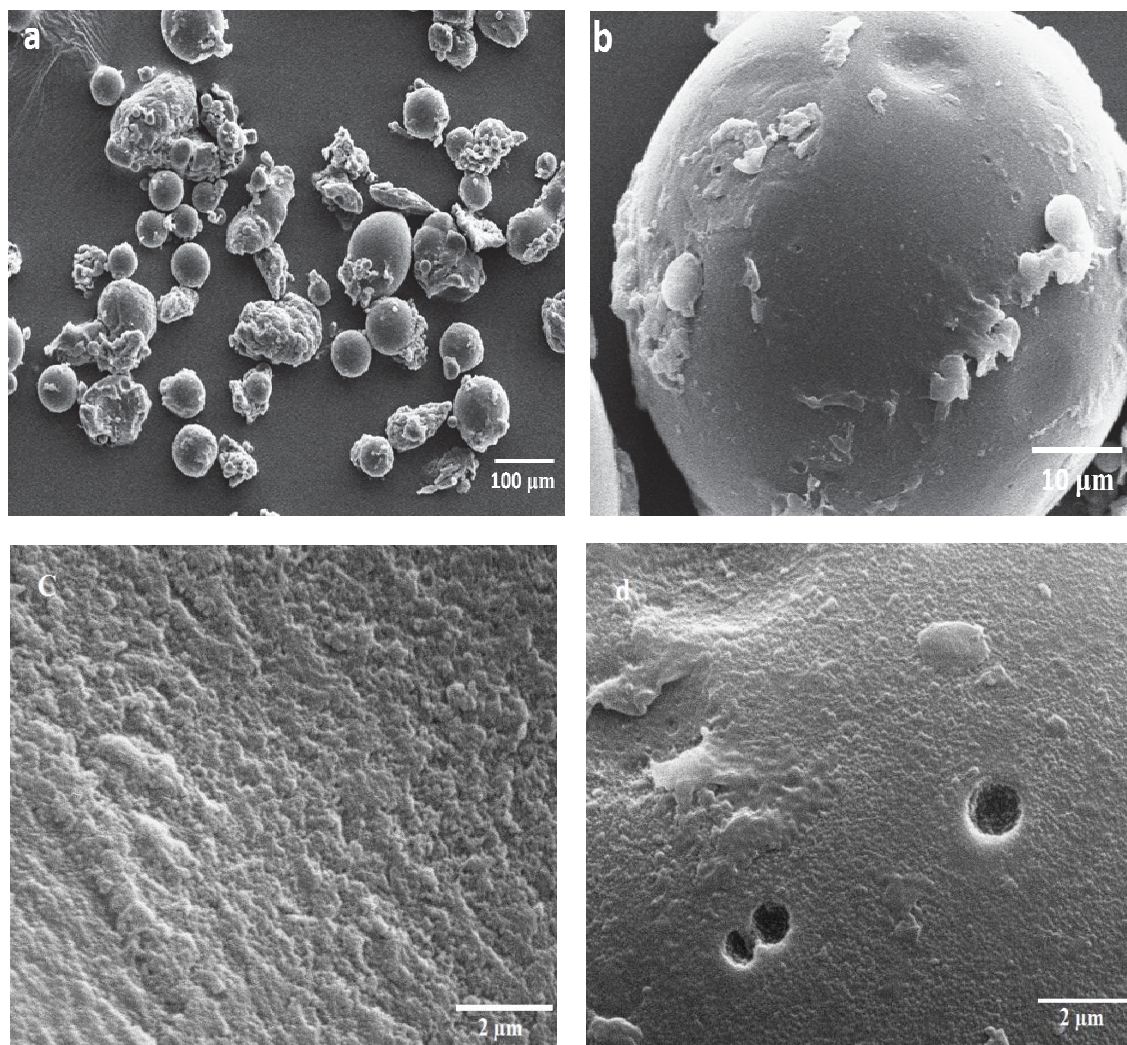
1451, 1601 cm^{-1} แสดงถึง C=C stretching ของวงแหวนอะโรมาติก

1264 cm^{-1} แสดงถึง $\text{CH}_2\text{-Cl}$ bending ของหมู่คลอโรเมทิลเตด

819 cm^{-1} แสดงถึง para-di substituted ของวงแหวนอะโรมาติก

757 cm^{-1} แสดงถึง C-Cl stretching ของหมู่คลอโรเมทิลเตด

จาก FTIR spectrum ของตัวรองรับพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้พบเลขคลื่นการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของมอนอเมอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ครบถ้วน แต่ที่เลขคลื่น 1630 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง C=C stretching ของหมู่ไวนิลหายไปเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์กลายเป็นพอลิเมอร์ขึ้นทำให้ พันธะคู่ของมอนอเมอร์หายไป แสดงว่าตัวรองรับพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็นคลอโรเมทิลเตดสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์

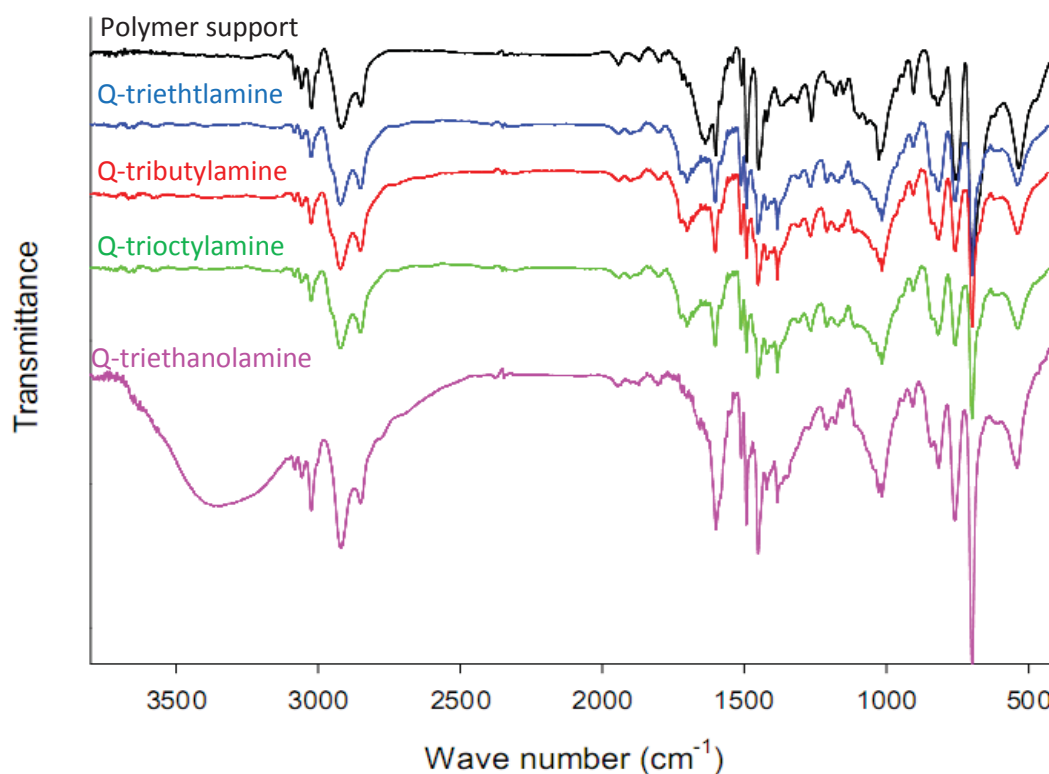


ภาพที่ 21 แสดง SEM micrographs ของพื้นผิวภายนอกของตัวรองรับพอลิเมอร์

จาก SEM micrograph พบว่าตัวรองรับที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 75-150 ไมโครเมตรดังภาพที่ 21a และ 21b โดยที่พื้นผิวภายนอกของตัวรองรับพอลิเมอร์จะมีลักษณะขรุขระเป็นรูพรุนดังภาพที่ 21c และ 21d เนื่องจากในขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวรองรับพอลิเมอร์ได้เติม 2-ethyl-1-hexanol ซึ่งทำหน้าที่เป็น porogen ทำให้ตัวรองรับพอลิเมอร์มีลักษณะเป็น macroporous resins

4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคสังเคราะห์ได้จากการนำคลอโรเมทิลเตเตสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยากวอเตอร์ในเซชันกับสารประกอบเอมีนชนิดต่าง ๆ ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ (polymer supported phase transfer catalysts) ซึ่งสารประกอบเอมีนที่ใช้ได้แก่ triethylamine, tributylamine, trioctylamine และ triethanolamine โดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FTIR จะแสดงดังภาพที่ 22



ภาพที่ 22 แสดงการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค FTIR จาก FTIR spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะแสดงเลขคลื่นที่สำคัญ ได้แก่

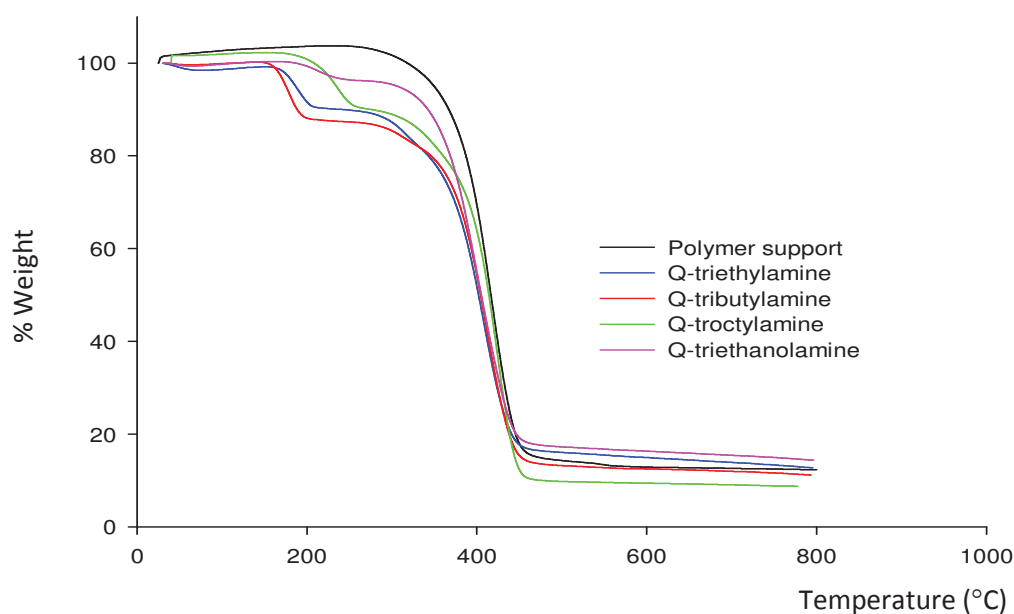
- 3200-3500 cm^{-1} แสดงถึง O-H stretching ของแอลกอฮอล์
- 3023 cm^{-1} แสดงถึง C-H stretching ของวงแหวนอะโรมาติก
- 1670-2000 cm^{-1} แสดงถึงการเกิดโอเวอร์โทนของวงแหวนอะโรมาติก
- 1452, 1605 cm^{-1} แสดงถึง C=C stretching ของวงแหวนอะโรมาติก
- 1382 cm^{-1} แสดงถึง C-N stretching ของหมู่แอมโมเนียม
- 1271 cm^{-1} แสดงถึง $\text{CH}_2\text{-Cl}$ bending ของหมู่คลอโรเมทิลเตเตส
- 818 cm^{-1} แสดงถึง para-di substituted ของวงแหวนอะโรมาติก
- 761 cm^{-1} แสดงถึง C-Cl stretching ของหมู่คลอโรเมทิลเตเตส

จาก FTIR spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากการนำเอาตัวรองรับคลอโรเมทิลเลเตคสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโพลีเมอร์ไปทำปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชันกับสารประกอบเอมีนผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยาตามภาพที่ 17 จะพบว่ายังคงมีเลขคลื่นที่ประมาณ $750-765\text{ cm}^{-1}$ ที่แสดงถึง C-Cl stretching ของหมู่คลอโรเมทิลเลเตคและที่เลขคลื่น $1260-1275\text{ cm}^{-1}$ ที่แสดงถึง $\text{CH}_2\text{-Cl}$ bending ของหมู่คลอโรเมทิลเลเตคอยู่ นั่นแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ยังมีคลอไรด์เหลืออยู่หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือหมู่คลอโรเมทิลเลเตคไม่ได้ถูกทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นหมู่แอมโมเนียมได้หมด นอกจากนี้จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดจะพบเลขคลื่นที่เพิ่มเข้ามาประมาณ $1380-1385\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงถึง C-N stretching ของหมู่แอมโมเนียม โดยจะเป็นเลขคลื่นที่แตกต่างจากของตัวรองรับพอลิเมอร์คลอโรเมทิลเลเตคสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโพลีเมอร์ นั่นพิสูจน์ได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะมีหมู่แอมโมเนียมอยู่ในโครงสร้างจริง โดยให้ผลสอดคล้องกับการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุไนโตรเจนด้วยเทคนิค Elemental analysis ดังตารางที่ 15

5. การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค TGA

5.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) จะทำการทดสอบเพื่อหาอุณหภูมิในการสลายตัวของตัวรองรับพอลิเมอร์และตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ heating rate $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนในช่วงอุณหภูมิ $25\text{ }^{\circ}\text{C} - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 23



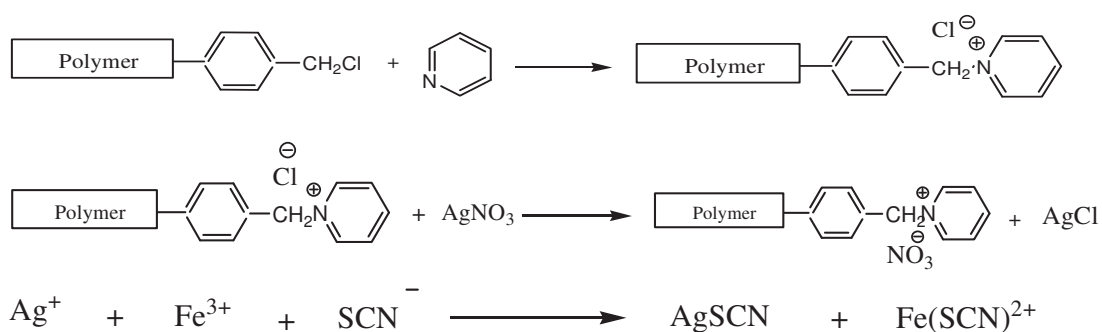
ภาพที่ 23 แสดงผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TGA

จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA พบว่าตัวรองรับพอลิเมอร์จะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 375 °C และสลายตัวหมดที่อุณหภูมิ 450 °C โดยมี inflection point ที่ 420 °C โดยมีการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียวซึ่งแสดงถึงการสลายตัวของสายโซ่หลักของตัวรองรับพอลิเมอร์ [37]

จากการทดสอบสมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ จะพบการสลายตัวทางความร้อน 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกในช่วงอุณหภูมิ 160-230 °C เป็นช่วงการสลายตัวของหมู่ quaternary ammonium salts ส่วนขั้นตอนที่สองในช่วงอุณหภูมิ 350-450 °C จะเป็นช่วงการสลายตัวของสายโซ่หลักของตัวรองรับพอลิเมอร์ [37] นั่นแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะมีสมบัติทางความร้อนที่ดีคือ ไม่มีการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ทำให้สามารถนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้โดยไม่มีการสลายตัว ทำให้สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาได้หลายครั้ง

6. การหาปริมาณคลอไรด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์โดยวิธีดัดแปลงของโวลาร์ด์

ในการหาปริมาณคลอไรด์ที่อยู่ในตัวรองรับพอลิเมอร์นั้นจะอาศัยการทำปฏิกิริยากับไพริดีนผ่านกลไกปฏิกิริยาแบบ SN_2 ทำให้ได้เกลือและคลอไรด์ไอออน จากนั้นจะทำการเติมซิลเวอร์ไนเตรดในปริมาณที่มากเกินไปเพื่อให้ Ag^+ ทำปฏิกิริยากับ Cl^- เกิดเป็น $AgCl$ จากนั้นจะทำการกรองและนำสารละลายที่ได้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียมไทโอไซยาเนตโดยใช้เฟอร์ริกคลอไรด์เป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะแสดงดังภาพที่ 24 และปริมาณคลอไรด์ที่มีอยู่บนตัวรองรับพอลิเมอร์จะแสดงดังตารางที่ 12



ภาพที่ 24 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการไทเทรตตัวรองรับพอลิเมอร์ด้วยวิธีดัดแปลงของโวลาร์ด์

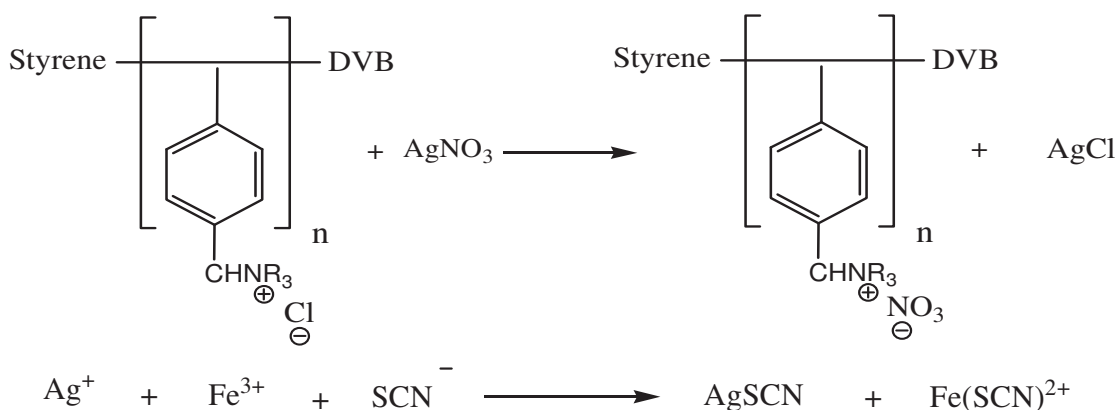
ตารางที่ 12 แสดงปริมาณคลอไรด์ที่อยู่ในตัวรองรับพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ ของมอนอเมอร์

อัตราส่วนโดยโมลของ ST : VBC : DVB	ปริมาณคลอไรด์ (mmol/g)
66 : 30 : 4	1.32 ± 0.11
46 : 50 : 4	1.84 ± 0.05
26 : 70 : 4	2.10 ± 0.05

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณอัตราส่วนของไวนิลเบนซิลคลอไรด์เพิ่มมากขึ้นจะทำให้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ได้มีปริมาณคลอไรด์เพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากปริมาณคลอไรด์ที่ไทเทรตได้จะมาจากไวนิลเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์ ดังนั้นถ้าหากในคลอโรเมทิลเตตสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์มีอัตราส่วนของไวนิลเบนซิลคลอไรด์เพิ่มมากขึ้นก็จะส่งผลให้ปริมาณคลอไรด์ที่ไทเทรตได้มีมากขึ้นซึ่งปริมาณของคลอไรด์ที่เพิ่มสูงขึ้นนี้จะส่งผลต่อปริมาณส่วนที่ว่างไวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เนื่องจากหมู่คลอโรเมทิลเตตที่อยู่ในไวนิลเบนซิลคลอไรด์จะเป็นส่วนที่จะเกิดเป็นส่วนที่ว่างไวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

7. การหาปริมาณแอนไอออนคลอไรด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีดัดแปลงของโวลาร์ด

ในการหาปริมาณคลอไรด์ที่อยู่ในตัวรองรับพอลิเมอร์นั้นจะนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการกวนในสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์เพื่อให้ตัวเร่งเกิดการบวมตัว จากนั้นจึงทำการเติมซิลเวอร์ไนเตรตในปริมาณที่มากเกินไปเพื่อให้ Ag^+ ทำปฏิกิริยากับ Cl^- เกิดเป็น AgCl จากนั้นจะทำการกรองและนำสารละลายที่ได้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียมไทโอไซยาเนตโดยใช้เฟอร์ริกกลัมเป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะแสดงดังภาพที่ 25 และปริมาณคลอไรด์ที่มีอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการไทเทรตจะแสดงดังตารางที่ 13 และ 14



ภาพที่ 25 แสดงการเกิดปฏิกิริยาสำหรับใช้ในการไทเทรตตัวเร่งปฏิกิริยาดังวิธีดัดแปลงของโวลาร์ด

ตารางที่ 13 แสดงปริมาณคลอไรด์ไอออนที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Q-trioctylamine

อัตราส่วนโดยโมลของ Styrene : VBC : DVB	ปริมาณคลอไรด์ (mmol/g)
66 : 30 : 4	0.36 ± 0.02
46 : 50 : 4	0.50 ± 0.01
26 : 70 : 4	0.76 ± 0.03

ตารางที่ 14 แสดงปริมาณคลอไรด์ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมล ST : VBC : DVB	ปริมาณคลอไรด์ (mmol/g)
Q-triethylamine	46 : 50 : 4	1.43 ± 0.05
Q-tributylamine	46 : 50 : 4	1.07 ± 0.03
Q-trioctylamine	46 : 50 : 4	0.50 ± 0.01
Q-triethanolamine	46 : 50 : 4	0.40 ± 0.00

จากการนำเอาตัวรองรับพอลิเมอร์มาทำปฏิกิริยากวอเตอร์ในเซชันกับสารประกอบเอมีนชนิดต่าง ๆ พบว่าการใช้สารประกอบเอมีนชนิด triethylamine จะให้ปริมาณคลอไรด์ไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดรองลงมาคือ tributylamine, trioctylamine และ triethanolamine ตามลำดับ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา polymer supported phase transfer catalyst ชนิด quaternized triethylamine จะมีส่วนที่ว่องไวสำหรับการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดส่วน quaternized triethanolamine จะมีส่วนที่ว่องไวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุด เนื่องจากการใช้สารประกอบเอมีนที่มีความยาวของหมู่แทนที่ที่ยาวขึ้นจะส่งผลต่อความเกาะก่ในการเข้าทำปฏิกิริยาเนื่องจากในการเกิดปฏิกิริยากวอเตอร์-ในเซชันนั้นเป็นแบบ SN_2 ดังนั้นความยาวของหมู่แทนที่ที่มากขึ้นจะส่งผลต่ออะตอมของไนโตรเจนที่อยู่ในสารประกอบเอมีนในการเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอนอะตอมของหมู่คลอโรเมทิลเตตไคยากขึ้น หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าเมื่อขนาดโมเลกุลของสารประกอบเอมีนใหญ่ขึ้นจะทำให้การแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยากับตัวรองรับพอลิเมอร์ได้น้อยลงซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ho-Shing Wu et.al [37] สำหรับ triethanolamine นั้นแม้ว่าจะมีความยาวของหมู่แทนที่ใกล้เคียงกับ triethylamine แต่พบว่าสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับตัวรองรับพอลิเมอร์ได้น้อยกว่าเนื่องจากสารประกอบ triethanolamine มีหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ส่งผลให้มีความเป็นขั้วสูงทำให้เข้าทำปฏิกิริยากับตัวรองรับพอลิเมอร์ได้น้อยเมื่อเทียบกับสารประกอบเอมีนชนิดอื่น ๆ

ตารางที่ 15 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจนในตัวเร่งปฏิกิริยา Q-tributylamine

อัตราส่วนโดยโมล ระหว่าง ST : VBC : DVB	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	N (mmol/g)
66 : 30 : 4	80.77	9.04	1.41	1.00
46 : 50 : 4	77.99	9.03	1.95	1.39
26 : 70 : 4	75.48	8.41	2.36	1.69

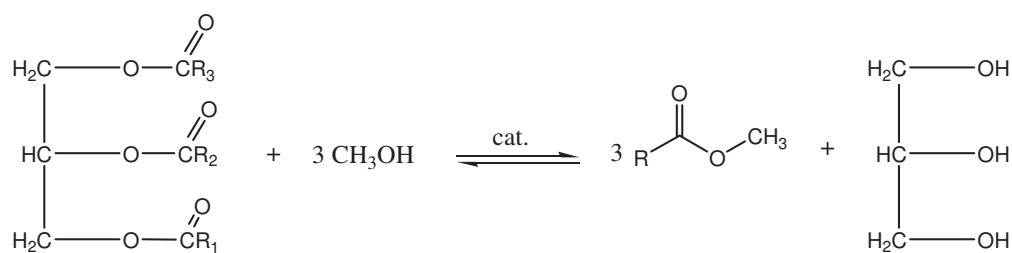
จากการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของไวนิลเบนซิลคลอไรด์เพิ่มขึ้นจะพบปริมาณธาตุไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้นด้วย นั่นแสดงว่าเมื่อปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของไวนิลเบนซิลคลอไรด์เพิ่มมากขึ้นปริมาณส่วนที่ว่างไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาก็สูงขึ้นด้วย เนื่องจากปริมาณของธาตุไนโตรเจนที่วิเคราะห์ได้จะแสดงถึงปริมาณหมู่แอมโมเนียมที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพิสูจน์ได้ว่าสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการนำคลอโรเมทิลเตตระสไตรีนไดไวนิลเบนซีน โคลิเมอร์มาทำปฏิกิริยาควอเตอร์ไนเซชันกับสารประกอบเอมีนได้ เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณไนโตรเจนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค elemental analysis กับการไทเทรตด้วยวิธีดัดแปลงของโวลาร์ดพบว่าปริมาณไนโตรเจนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค elemental analysis จะให้ค่าที่มากกว่า เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะเกิดจากการเผาสารตัวอย่างจนเป็นแก๊สแล้วใช้ thermal conductivity detector ในการตรวจจับและคำนวณหาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบซึ่งค่าที่ได้จะเป็นปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดที่อยู่ในสารตัวอย่าง ส่วนเทคนิคการไทเทรตด้วยวิธีดัดแปลงของโวลาร์คนั้นจะเป็นการหาปริมาณคลอไรด์แอนไอออนซึ่งปริมาณคลอไรด์แอนไอออนที่ได้จะแสดงถึงปริมาณของหมู่แอมโมเนียมที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เนื่องจากการไทเทรตหาปริมาณด้วยวิธีดัดแปลงของโวลาร์คนั้นจะเป็นการหาปริมาณคลอไรด์แอนไอออนที่เกิดจากการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่คลอโรเมทิลเตตะของตัวรองรับพอลิเมอร์กับไพรีดินดังภาพที่ 24 ซึ่งพบว่าไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งหมดดังจะเห็นได้ว่ายังเหลือเลขคลื่นของ C-Cl ปรากฏอยู่ในการทดสอบ FTIR รวมทั้งยังมีข้อจำกัดในเรื่องของการบวมตัวในตัวทำละลายหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่าค่าที่ได้จากการไทเทรตด้วยวิธีดัดแปลงของโวลาร์คนั้นจะแสดงปริมาณของส่วนที่ว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้จริง ๆ [37] ดังนั้นปริมาณที่หาได้จากการไทเทรตด้วยวิธีดัดแปลงของโวลาร์ดจึงมีค่าน้อยกว่าการหาด้วยเทคนิค elemental analysis

8. การสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน

ในการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอลโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน ดังภาพที่ 26 ซึ่งน้ำมันปาล์มที่ใช้มีสมบัติดังแสดงในตารางที่ 16 โดยปฏิกิริยาจะเริ่มจากการทำปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลกับเบสในชั้น aqueous ทำให้เมทานอลเกิดการ deprotonate ได้เมทอกไซด์แอนไอออน ซึ่งเมทอกไซด์แอนไอออนที่เกิดขึ้นจะเกิดการแลกเปลี่ยนกับ Cl^- ของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะพาเอาเมทอกไซด์แอนไอออนจากชั้นเมทานอลเข้าไปทำปฏิกิริยากับน้ำมันปาล์มในชั้นของน้ำมันเกิดเป็น fatty acid methyl ester หรือไบโอดีเซลกับไดกลีเซอไรด์ จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะพาเอาไดกลีเซอไรด์กลับเข้ามาในชั้นเมทานอล แล้วเกิดการแลกเปลี่ยนแอนไอออนกับเมทอกไซด์แอนไอออนเพื่อพาเอาเมทอกไซด์ไอออนเข้าไปทำปฏิกิริยาอีกครั้ง และเกิดวัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ ทำให้ได้ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลออกมาในที่สุด ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 27 ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลได้เร็วขึ้นรวมทั้งสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้ง่ายเนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ นอกจากนี้ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้หลาย ๆ ครั้ง เป็นการลดค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซลได้อีกทางด้วย นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนยังช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างเบสกับน้ำมันซึ่งจะส่งผลให้เกิดสบู่ย่อยลงทำให้ได้ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพดี

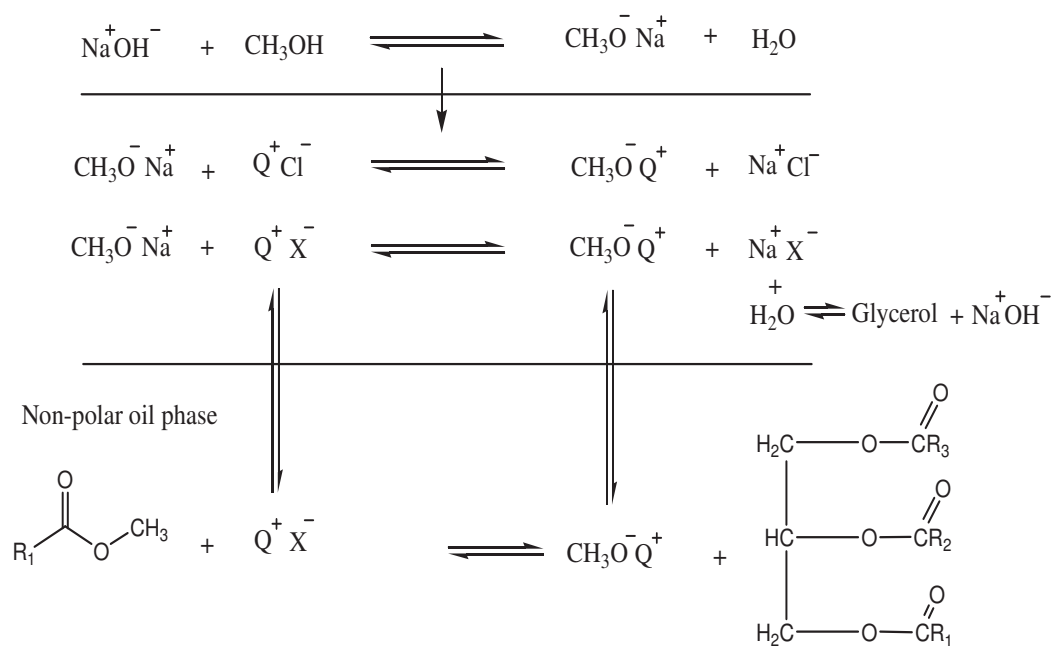
ตาราง 16 แสดงสมบัติของน้ำมันปาล์มโอเลอินที่ใช้ [39]

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

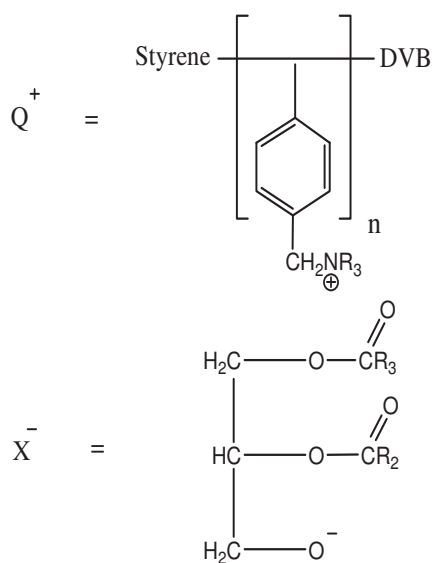


ภาพที่ 26 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

Polar methanol/glycerol phase



Where



ภาพที่ 27 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
ประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน

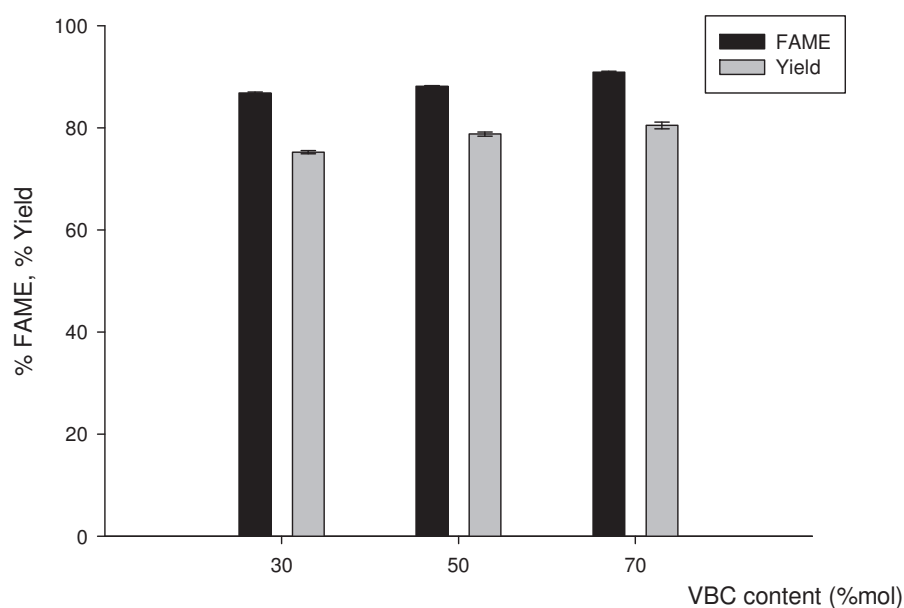
9. การศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ และไดไวนิลเบนซีนที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันนั้น จะเตรียมขึ้นจากการสังเคราะห์ตัวรองรับพอลิเมอร์ โดยตัวรองรับพอลิเมอร์จะเตรียมขึ้นที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์และไดไวนิลเบนซีนต่างกัน ดังตารางที่ 17

ตารางที่ 17 แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์และไดไวนิลเบนซีนที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ควอเทอไนซ์ด้วย trioctylamine (Q-trioctylamine)

อัตราส่วนโดยโมลของ Styrene : VBC : DVB	ปริมาณคลอไรด์ (mmol/g)	% yield ของตัว รองรับพอลิเมอร์	% FAME	% yield
66 : 30 : 4	0.36 ± 0.02	84.38	86.78 ± 0.38^a	76.63 ± 0.31^a
46 : 50 : 4	0.50 ± 0.01	72.67	88.12 ± 0.20^b	78.78 ± 0.41^b
26 : 70 : 4	0.76 ± 0.03	69.72	90.88 ± 0.38^c	80.47 ± 0.58^b

* หมายเหตุ ตัวอักษร a,b, และ c ที่เหมือนกันในคอลัมน์เดียวกันแสดงถึงข้อมูลที่มีค่าใกล้เคียงกันไม่แตกต่างกัน ซึ่งเป็นผลที่ได้จากการทดสอบ one way ANOVA ตามวิธีของ Scheffe ที่ระดับความเชื่อมั่น 99%



ภาพที่ 28 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์และไดไวนิลเบนซีนที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ควอเทอไนซ์ด้วย trioctylamine (Q-trioctylamine)

จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์และไดไวนิลเบนซีนที่อัตราส่วนต่าง ๆ พบว่าเมื่อปริมาณของไวนิลเบนซิลคลอไรด์เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ดีขึ้นเนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนของไวนิลเบนซิลคลอไรด์ในตัวรองรับพอลิเมอร์ให้สูงขึ้นก็จะทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาควอเทอร์ไนเซชันกับ trioctylamine ได้สูงขึ้นทำให้มีส่วนที่ว่างไว้สำหรับเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นตามไปด้วยดังจะเห็นได้จากตารางที่ 13 ซึ่งจะพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 70 % จะสามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ดีที่สุดประกอบกับการทดสอบ one-way ANOVA จะพบว่าสามารถแบ่งกลุ่มของตัวอย่างได้ 3 กลุ่มที่แตกต่างกันนั้นแสดงว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของไวนิลเบนซิลคลอไรด์แตกต่างกันจะให้ผลการทดลองที่แตกต่างกัน แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 และ 70 % ยังถือว่าจัดอยู่ในกลุ่มเดียวกันได้ แต่เนื่องจากการเตรียมตัวรองรับพอลิเมอร์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของไวนิลเบนซิลคลอไรด์เพิ่มขึ้นจะพบว่าจะมี % ผลผลิตน้อยลง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับเร่ง

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับผลิตไบโอดีเซลคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวรองรับพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์และไดไวนิลเบนซีนเป็น

46 : 50 : 4

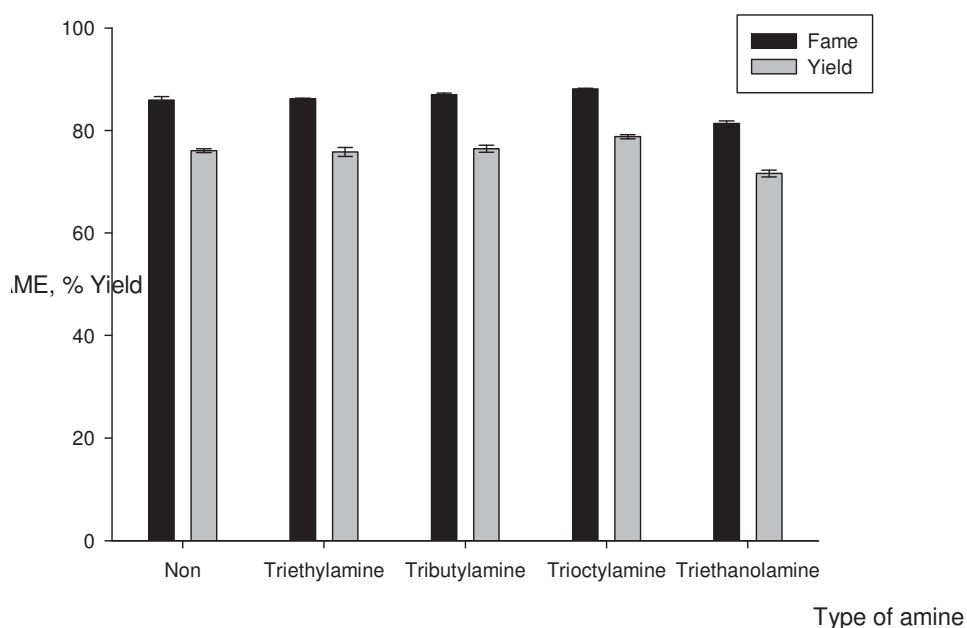
10. การศึกษาอิทธิพลของชนิดของหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบเอมีนที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

จากการทดลองเมื่อทำการสังเคราะห์ตัวรองรับพอลิเมอร์ได้แล้วก็จะทำการติดหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา โดยการนำเอาตัวรองรับพอลิเมอร์มาทำปฏิกิริยากวอเตอร์ในเซชันกับสารประกอบเอมีน โดยใช้สารประกอบเอมีนชนิดต่างๆ ได้แก่ triethylamine, tributylamine, trioctylamine, และ triethanolamine ซึ่งให้ผลการทดลองดังตารางที่ 18 และภาพที่ 29

ตารางที่ 18 แสดงอิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 1.5 ชั่วโมง และมีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 %โดยโมล

Type of catalysts	% FAME	% yield
NaOH	85.90 ± 0.71 ^a	76.07 ± 0.37 ^a
Q-triethylamine	86.16 ± 0.15 ^{a,b}	75.82 ± 0.88 ^a
Q-tributylamine	87.00 ± 0.32 ^b	76.42 ± 0.67 ^b
Q-trioctylamine	88.12 ± 0.12 ^c	78.78 ± 0.41 ^b
Q-triethanolamine	81.36 ± 0.49 ^d	71.61 ± 0.66 ^c

* หมายเหตุ ตัวอักษร a, b, c และ d ที่เหมือนกันในคอลัมน์เดียวกันแสดงถึงข้อมูลที่มีค่าใกล้เคียงกันไม่แตกต่างกัน ซึ่งเป็นผลที่ได้จากการทดสอบ one way ANOVA ตามวิธีของ Scheffe ที่ระดับความเชื่อมั่น 99%



ภาพที่ 29 แสดงอิทธิพลของชนิดของสารประกอบเอมีนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 1.5 ชั่วโมง และมีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 % โดยโมล

จากการทดลองนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ มาทำการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5 อุณหภูมิ 60 °C และเวลา 1.5 ชั่วโมง พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ Q-trioctylamine สูงที่สุดรองลงมาคือ Q-tributylamine และ Q-triethylamine ตามลำดับ นั้นแสดงว่าเมื่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบของเอมีนมีความยาวเพิ่มมากขึ้นก็จะสามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีขึ้น เนื่องจากเมื่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวขึ้นความไม่มีขั้วก็เพิ่มสูงขึ้นทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถบวมตัวและชอบอยู่ในชั้นน้ำมันได้ดีและพรีเอเจนต์ที่อยู่ในวัฏภาคของ เมทานอลเข้าสู่วัฏภาคของน้ำมันได้ดีกว่าทำให้ methoxide ion สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับน้ำมันเกิดเป็นไบโอดีเซลได้สูงขึ้นตามไปด้วย แต่การใช้ Q-triethanolamine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากลับพบว่าไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้เมื่อเทียบกับการใช้เบสเป็นตัวเร่งเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดจากการทำปฏิกิริยาจากสารประกอบ triethanolamine ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ลงไป จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีความเป็นขั้วที่ค่อนข้างสูงทำให้สามารถบวมตัวใน

น้ำมันได้น้อยและถ่ายโอน methoxide ion ในวัฏภาคของเมทานอลเข้าไปทำปฏิกิริยาในวัฏภาคของน้ำมันได้น้อยลง ทำให้สามารถผลิตไบโอดีเซลได้น้อยลง

จากการทดสอบความแตกต่างด้วย one-way ANOVA ที่ระดับความเชื่อมั่น 99% พบว่า Q-tributylamine และ Q-trioctylamine มีความแตกต่างกันกับการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว แสดงว่าการใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ควอเทอร์ไนซ์ด้วย tributylamine และ trioctylamine สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าการใช้เบสเป็นตัวเร่งเพียงอย่างเดียว ดังนั้นการใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์ควอเทอร์ไนซ์ด้วย trioctylamine น่าจะเหมาะสมที่สุดสำหรับการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

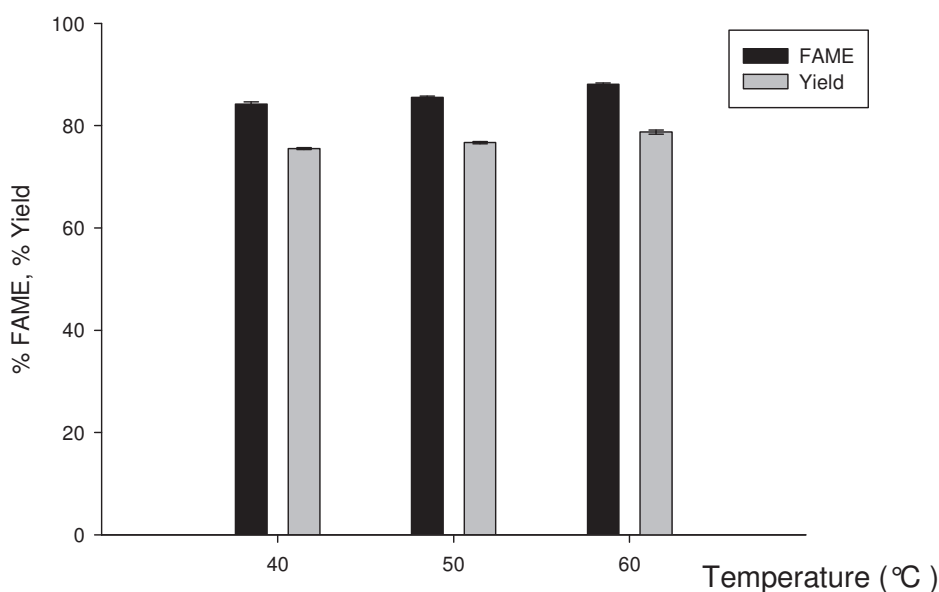
11. การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

เนื่องจากการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลโดยใช้น้ำมันทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนดังนั้นอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงจะมีผลต่อปริมาณของไบโอดีเซลที่ได้ โดยในการวิจัยนี้ได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 40 °C, 50 °C, และ 60 °C โดยใช้ Q-trioctylamine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าได้ผลการทดลองดังตารางที่ 19 และภาพที่ 30

ตารางที่ 19 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 40°C, 50°C และ 60 °C, เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ควอเทอร์ไนซ์ด้วย trioctylamine ที่มีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 โมล%

เปอร์เซ็นต์	อุณหภูมิ (°C)		
	40	50	60
FAME	84.21 ± 0.48 ^a	85.54 ± 0.27 ^b	88.12 ± 0.20 ^c
Yield	75.51 ± 0.19 ^a	76.69 ± 0.24 ^b	78.78 ± 0.41 ^c

* หมายเหตุ ตัวอักษร a,b, และ c ที่เหมือนกันในคอลัมน์เดียวกันแสดงถึงข้อมูลที่มีค่าใกล้เคียงกันไม่แตกต่างกัน ซึ่งเป็นผลที่ได้จากการทดสอบ one way ANOVA ตามวิธีของ Scheffe ที่ระดับความเชื่อมั่น 99%



ภาพที่ 30 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 40 °C, 50 °C และ 60 °C , เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ควอเทอไนซ์ด้วย trioctylamine ที่มีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 โมล%

จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้สังเคราะห์ไบโอดีเซลได้สูงขึ้นตามไปด้วยเนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ประเภทดูดความร้อน ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้มากขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลสูงขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นยังส่งผลให้ความหนืดของน้ำมันลดน้อยลงทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทำให้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาลดลง แต่ถ้าใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงเกินไปจะพบว่าได้ผลผลิตไบโอดีเซลลดลงเนื่องจากการใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะเร่งการเกิดปฏิกิริยาสaponification ของน้ำมัน [28,38] และไม่ควรใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเกินจุดเดือดของเมทานอลซึ่งก็คือ 65 °C เนื่องจากจะทำให้เมทานอลเกิดการระเหยออกไป ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิอยู่ในช่วง 40 °C – 60 °C พบว่าที่อุณหภูมิ 60 °C จะให้ปริมาณไบโอดีเซลสูงที่สุดประกอบกับผลการทดสอบ one-way ANOVA พบว่าผลการทดลองทั้งสามกลุ่มมีความแตกต่างกัน ซึ่งแสดงว่าที่อุณหภูมิ 60 °C ให้ผลการทดลองที่แตกต่างจากอุณหภูมิ 40 °C และ 50 °C ดังนั้นที่อุณหภูมิ 60 °C เหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอ-

รีฟิเคชันโดยใช้เรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาค

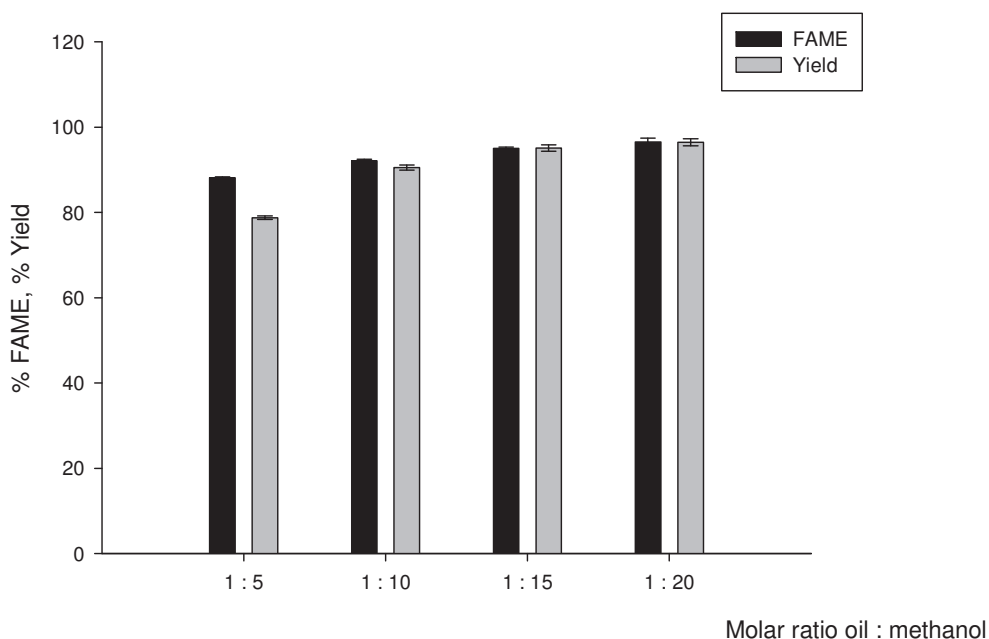
12. การศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันนั้นเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันกับแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ โดยน้ำมันจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในอัตราส่วนโดยโมล 1 ต่อ 3 ดังภาพ 26 นั้นแสดงว่าถ้าต้องการให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นจะต้องใช้แอลกอฮอล์ในอัตราส่วนโดยโมลเป็น 3 เท่าของน้ำมันที่ใช้ และการใช้ปริมาณของแอลกอฮอล์ที่เพิ่มมากขึ้นก็จะส่งผลให้ผลิตปริมาณน้ำมันไบโอดีเซลได้มากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังนั้นถ้ามีการรบกวนสมดุลโดยการเพิ่มปริมาณเมทานอลระบบก็จะพยายามลดผลของการรบกวนโดยการพยายามลดปริมาณเมทานอลลงโดยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลกับน้ำมันไปข้างหน้ามากขึ้นส่งผลให้ได้ไบโอดีเซลสูงขึ้น โดยในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่อัตราส่วน 1:5, 1:10, 1:15 และ 1:20 ดังตารางที่ 20

ตารางที่ 20 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อุณหภูมิ 60 °C , เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่ควอเทอไนซ์ด้วย trioctylamine ที่มีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 โมล%

อัตราส่วนโดยโมล ระหว่าง น้ำมัน : เมทานอล	Temp (°C)	% FAME	Time (h)	% Yield
1:5	60	88.12 ± 0.20 ^a	1.5	78.78 ± 0.41 ^a
1:10	60	92.07 ± 0.39 ^b	1.5	90.52 ± 0.57 ^b
1:15	60	95.02 ± 0.32 ^c	1.5	91.85 ± 0.76 ^c
1:20	60	96.50 ± 0.88 ^c	1.5	93.74 ± 0.67 ^c

* หมายเหตุ ตัวอักษร a,b, และ c ที่เหมือนกันในคอลัมน์เดียวกันแสดงถึงข้อมูลที่มีค่าใกล้เคียงกันไม่แตกต่างกัน ซึ่งเป็นผลที่ได้จากการทดสอบ one way ANOVA ตามวิธีของ Scheffe ที่ระดับความเชื่อมั่น 99%



ภาพที่ 31 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.5 wt% ของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:5, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์ควอเทอไนซ์ด้วย trioctylamine ที่มีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 โมล%

จากการทดลองพบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเพิ่มขึ้นปริมาณไบโอดีเซลที่ได้ก็เพิ่มขึ้นด้วย โดยจะให้ปริมาณน้ำมันไบโอดีเซลสูงที่สุดที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่ 1:20 แต่จากการทดสอบ one-way ANOVA ซึ่งพบว่าค่าที่ได้ไม่มีความแตกต่างกันกับการใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่ 1:15 ดังนั้นอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้เรซินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับเบสคือ 1:15 เนื่องจากใช้ปริมาณเมทานอลน้อยกว่าทำให้แยกออกได้ง่ายและเสียค่าใช้จ่ายในการแยกน้อย นอกจากนี้การใช้เมทานอลสูงกว่าอัตราส่วน 1:15 จะไม่ส่งผลให้ได้ไบโอดีเซลที่มากขึ้นแต่จะเสียค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นในการแยกเมทานอลออกเพื่อทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์ [28] และส่งผลให้แยกกลีเซอรอลออกได้ยากขึ้นทำให้เสียค่าใช้จ่ายในการแยกเพิ่มขึ้น [6]

13. การศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันก็คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา โดยปกติแล้วเมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้นก็จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้มากขึ้น โดยอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันขึ้นอยู่กับเวลา โดยในตอนต้นของปฏิกิริยาจะพบว่าปฏิกิริยาจะเกิดค่อนข้างช้า เนื่องจากการผสมและการกระจายตัวของแอลกอฮอล์ในน้ำมัน แต่หลังจากนั้นปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นค่อนข้างรวดเร็วแล้วจะค่อย ๆ คงที่แม้ว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น [30] ในการทดลองนี้ได้ทำการทดลองตั้งแต่เวลา 0.5-2.5 ชั่วโมง ซึ่งให้ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 21 และ 22 และภาพที่ 32

ตารางที่ 21 แสดงผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ NaOH 0.5wt% ของน้ำมัน, อุณหภูมิ 60 °C และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:15

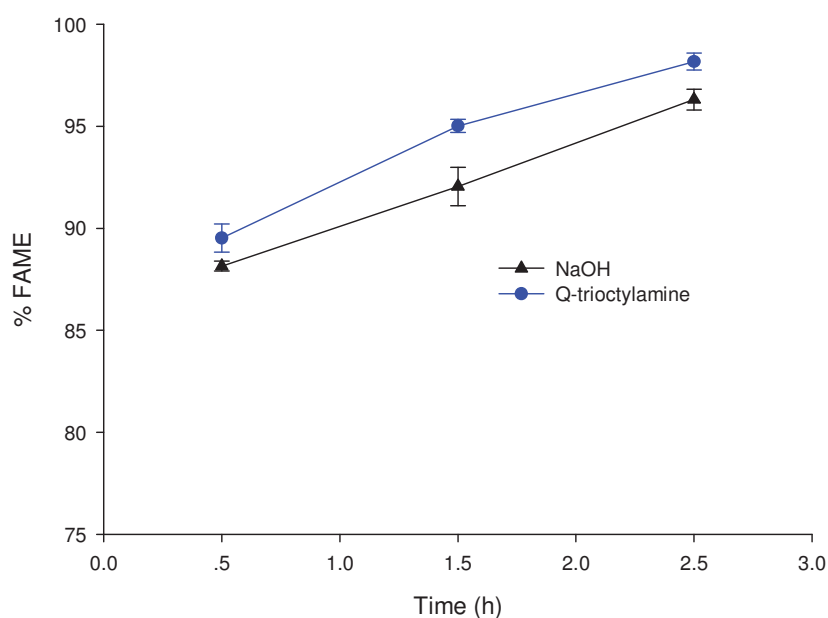
เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (h)	Temp (°C)	% FAME	% Yield
0.5	60	88.15 ± 0.24 ^a	79.48 ± 1.45 ^a
1.5	60	92.05 ± 0.94 ^b	84.05 ± 0.95 ^{a,b}
2.5	60	96.31 ± 0.51 ^c	88.93 ± 1.53 ^b

* หมายถึง ตัวอักษร a,b, และ c ที่เหมือนกันในคอลัมน์เดียวกันแสดงถึงข้อมูลที่มีค่าใกล้เคียงกันไม่แตกต่างกัน ซึ่งเป็นผลที่ได้จากการทดสอบ one way ANOVA ตามวิธีของ Scheffe ที่ระดับความเชื่อมั่น 99%

ตารางที่ 22 แสดงผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Q-trioctylamine ที่มีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 โมล% ร่วมกับการใช้ NaOH 0.5wt% ของน้ำมัน, อุณหภูมิ 60 °C และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:15

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (h)	Temp (°C)	% FAME	% Yield
0.5	60	89.52 ± 0.69 ^a	83.87 ± 1.30 ^a
1.5	60	95.02 ± 0.32 ^b	91.85 ± 1.08 ^b
2.5	60	98.17 ± 0.42 ^c	93.92 ± 0.55 ^b

* หมายเหตุ ตัวอักษร a,b, และ c ที่เหมือนกันในคอลัมน์เดียวกันแสดงถึงข้อมูลที่มีค่าใกล้เคียงกันไม่แตกต่างกัน ซึ่งเป็นผลที่ได้จากการทดสอบ one way ANOVA ตามวิธีของ Scheffe ที่ระดับความเชื่อมั่น 99%



ภาพที่ 32 แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

จากผลการทดลองจะพบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น %FAME ก็จะมีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย โดยจะพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Q-trioctylamine ช่วยในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจะส่งผลให้มีค่า %FAME สูงกว่าการใช้ NaOH เพียงอย่างเดียว

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะช่วยในการพาเอรีเอเจนต์จากวัฏภาคแอลกอฮอล์เข้าไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นในวัฏภาคน้ำมันได้มากขึ้นทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยจะพบว่าที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมงจะทำให้ได้ %FAME มีค่าสูงที่สุดคือ 98.17 % ดังนั้นจึงสามารถเตรียมน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Q-trioctylamine ให้มี %FAME สูงถึง 98.17% โดยใช้เวลาเพียง 2.5 ชั่วโมง

ซึ่งถ้าหากทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคกับการใช้ NaOH ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันนั้นจะพบว่า การใช้ NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียวจะได้ % FAME สูงที่สุดคือ 96.31% ส่วนการใช้ Q-trioctylamine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคนั้นสามารถให้ % FAME สูงที่สุดคือ 98.17% ที่เวลา 2.5 ชั่วโมงเท่ากัน ซึ่งถือว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคให้ % FAME สูงกว่าการใช้ NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคิดเป็น 1.93 % แต่ถ้าพิจารณาในส่วน of % yield นั้นพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคจะให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงกว่าการใช้ NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 5.61%

14. การศึกษาอิทธิพลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

14.1 การศึกษาอิทธิพลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำโดยผ่านการฟื้นฟูสภาพ

ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคที่ใช้เป็นตัวเร่งชนิดไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นและรีเอเจนต์ดังนั้นจึงสามารถกรองแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ ซึ่งหลังจากกรองเสร็จแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการปนเปื้อนของสิ่งเจือปนต่างๆเช่น NaOH, กลีเซอรอล, เมทานอล และน้ำมันที่เหลืออยู่ซึ่งอาจจะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการฟื้นฟูสภาพก่อนนำไปใช้งานครั้งต่อไป โดยให้ผลการทดลองดังตารางที่ 23 โดยในการฟื้นฟูสภาพจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้หลังจากผ่านการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมาทำการสกัดด้วยกระบวนการ soxhlet extraction เพื่อทำการกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆดังที่กล่าวมาข้างต้นออก แล้วทำการเปลี่ยนตัวเร่งกลับให้อยู่ในรูปเกลือคลอไรด์ ดังภาพที่ 18 จากนั้นจึงไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์แอนไอออน ดังตารางที่ 24

ตารางที่ 23 แสดงผลการนำตัวเร่งกลับมาใช้ซ้ำโดยผ่านการฟื้นฟูสภาพ

จำนวนครั้ง การฟื้นฟูสภาพ	เวลาในการทำ ปฏิกิริยา (h)	อุณหภูมิ (°C)	% FAME	% yield
0	2.5	60	98.35	94.12
1	2.5	60	97.35	93.85
2	2.5	60	96.96	93.54
3	2.5	60	97.28	93.42

หมายเหตุ : สภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอล 1:15, เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมงและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Q-trioctylamine ที่มีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 โมล%

ตารางที่ 24 ปริมาณคลอไรด์แอนไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านการฟื้นฟูสภาพ

จำนวนครั้งการฟื้นฟูสภาพ	ปริมาณคลอไรด์แอนไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยา (mmol/g)
0	0.50
1	0.46
2	0.47
3	0.46

หมายเหตุ : สภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอล 1:15, เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมงและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Q-trioctylamine ที่มีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 โมล%

จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำโดยผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วพบว่าค่า %FAME ที่ได้จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วมีค่าใกล้เคียงกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่เคยใช้งานมาก่อน โดยค่า %yield ที่ได้หลังจากนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำตามตารางที่ 24 เป็นค่าที่ทำการทดลองเพียงครั้งเดียวเนื่องจากข้อจำกัดของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลืออยู่ แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบกับค่า %yield ที่สภาวะในการทดลองเดียวกันดังตารางที่ 22 จะพบว่าให้ค่า %yield อยู่ในช่วงเดียวกัน นั่นแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาคโดยใช้พอลิเมอร์เป็นตัวรองรับสามารถที่จะนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้หลาย ๆ ครั้งโดยไม่สูญเสีย

ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดังจะเห็นได้จากปริมาณส่วนที่ว่องไว (active site) มีปริมาณที่ใกล้เคียงกันแม้ว่าจะผ่านการใช้งานมาแล้วหลายครั้ง ดังตารางที่ 24

14.1 การศึกษาอิทธิพลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำโดยไม่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ

จากกลไกในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาควัดภาพที่ 27 จะพบว่าการเร่งปฏิกิริยาจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลกับเบสในชั้น aqueous ทำให้เมทานอลเกิดการ deprotonate ได้เมทอกไซด์แอนไอออน จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ซึ่งก็คือ quaternary ammonium salts ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแลกเปลี่ยนไอออนลบก็จะพาเอาเมทอกไซด์แอนไอออนเข้าไปทำปฏิกิริยากับน้ำมันในวัฏภาคของน้ำมันเพื่อเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจนได้ไบโอดีเซลออกมา โดยส่วนสำคัญในการพาเอาเมทอกไซด์แอนไอออนให้สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับน้ำมันได้นั้นก็คือ quaternary ammonium cation ซึ่งเป็นส่วนที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา (active site) โดยเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาพาเอาเมทอกไซด์เข้าไปทำปฏิกิริยากับน้ำมันแล้วก็จะกลับพาเอาโคกลีเซอไรด์กลับเข้ามาในชั้น aqueous แล้วเกิดการแลกเปลี่ยนแอนไอออนกับเมทอกไซด์แอนไอออนอีกครั้งแล้วเกิดเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ จนสิ้นสุดปฏิกิริยา ซึ่งจะเห็นว่าส่วนที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาก็ยังคงเป็น quaternary ammonium cation เหมือนเดิมแม้ว่าแอนไอออนที่มาเกาะอยู่อาจจะไม่อยู่ในรูปคลอไรด์แอนไอออน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาควัดที่เตรียมได้นี้จึงอาจจะนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องโดยไม่จำเป็นต้องผ่านการฟื้นฟูสภาพทุกครั้ง ซึ่งผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 25

ตารางที่ 25 แสดงผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องโดยไม่มีการฟื้นฟูสภาพ

จำนวนครั้งที่ใช้เร่งปฏิกิริยา	น้ำหนักตัวเร่ง (g)	% FAME	% yield
1	0.6	98.07	93.56
2	0.6	98.25	92.83
3	0.6	96.89	93.17
4	0.6	97.02	92.43
ปริมาณคลอไรด์แอนไอออน (mmol/g)	0.43		

หมายเหตุ : สภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอล 1:15, เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมงและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Q-trioctylamine ที่มีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 โมล%

จากการทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนอย่างต่อเนื่องโดยไม่มีการฟื้นฟูสภาพทุกครั้งจะพบว่าค่า %FAME จะมีค่าใกล้เคียงกันแม้ว่าจะนำมาใช้งานอย่างต่อเนื่องถึง 4 ครั้ง นั่นแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้สามารถนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องได้หลายครั้งโดยยังมีประสิทธิภาพที่เท่าเดิม ทำให้สามารถลดค่าใช้จ่ายในการฟื้นฟูสภาพและประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ นอกจากนี้หลังจากที่นำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานอย่างต่อเนื่องมาทำการไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์แอนไอออนพบว่ามีการลดลงจากเดิมไม่มากนัก ซึ่งถือว่ามีความใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์แอนไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการเร่งปฏิกิริยา ดังตารางที่ 25

15. การศึกษาอิทธิพลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

จากการศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ดังตารางที่ 26 พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณ 4% (1.2g) ของน้ำมันที่ใช้กับปริมาณ 2% (0.6g) ของน้ำมันที่ใช้ และ 1% (0.3g) ของน้ำมันที่ใช้ มีค่า % FAME ที่ไม่แตกต่างกัน นั่นแสดงว่าสามารถใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดน้อยลงได้โดยไม่ส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

ตารางที่ 26 แสดงอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (g)	% FAME	% Yield
1.2	98.17 $\pm$ 0.42 ^a	93.92 $\pm$ 0.55 ^a
0.6	98.00 $\pm$ 0.10 ^a	92.94 $\pm$ 0.64 ^a
0.3	97.68 $\pm$ 0.34 ^a	92.85 $\pm$ 0.36 ^a

หมายเหตุ : สภาวะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอล 1:15, เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมงและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Q-trioctylamine ที่มีปริมาณไวนิลเบนซิลคลอไรด์ 50 โมล% และตัวอักษร a,b, และ c ที่เหมือนกันในคอลัมน์เดียวกันแสดงถึงข้อมูลที่มี ค่าใกล้เคียงกันไม่แตกต่างกัน ซึ่งเป็นผลที่ได้จากการทดสอบ one way ANOVA ตามวิธีของ Scheffe ที่ระดับความเชื่อมั่น 99%

จากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน พบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนร่วมกับเบสนั้นคือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Q-trioctylamine โดยมีอัตราส่วนร้อยละ

โดยโมลของสไตรีน : ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ : ไดไวนิลเบนซีน เป็น 46 : 50 : 4 และใช้ปริมาณของ ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % ของน้ำมันที่ใช้ (0.3g), อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:15, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง โดยจะได้ไบโอดีเซลที่มีปริมาณ 325.6 %FAME/g ของตัวเร่งปฏิกิริยา และ 309.5 %yield/g ของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้อีกอย่างต่อเนื่องได้โดยไม่สูญเสียประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน โดยใช้พอลิเมอร์เป็นตัวรองรับ โดยจะเริ่มจากการเตรียมตัวรองรับพอลิเมอร์จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง สไตรีน, ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ และไคไวนิลเบนซีนเป็นสารเชื่อมขวาง มาทำการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา suspension polymerization โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างมอนอเมอร์ต่าง ๆ กัน ซึ่งจะพบว่าตัวรองรับพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนร้อยละโดยโมลระหว่าง สไตรีน : ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ : ไคไวนิลเบนซีน เป็น 46 : 50 : 4 จะมีประสิทธิภาพที่สุดในการใช้เป็นตัวรองรับสำหรับเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนเพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลในงานวิจัยนี้คือ polymer supported phase transfer catalysts โดยใช้ตัวรองรับพอลิเมอร์คลอโรเมทิลเตตราไฮโดรฟิวเรนไคไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยาควอเทอไนซ์เซชันกับสารประกอบเอมีน ได้แก่ triethylamine, tributylamine, trioctylamine และ triethanolamine ซึ่งจะพบว่าการควอเทอไนซ์ตัวรองรับพอลิเมอร์ด้วย trioctylamine จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

จากการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่เตรียมได้ซึ่งก็คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการควอเทอไนซ์ด้วย trioctylamine มาทำการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ น้ำมันปาล์มเป็นสารตั้งต้น, NaOH ปริมาณ 0.5%wt ของน้ำมันที่ใช้, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอล 1:15 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยให้ค่า %FAME 98.17 % และมี % yield 93.92 % ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ NaOH ปริมาณ 0.5 %wt ของน้ำมันที่ใช้เพียงอย่างเดียวพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะมีประสิทธิภาพสูงกว่าโดยให้ค่า %FAME สูงกว่า 1.93 % และมี %yield สูงกว่า 5.61%

ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่เตรียมได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทไม่ละลาย เป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้น ดังนั้นทำให้สามารถแยกออกได้ง่ายและนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลาย ๆ ครั้งโดยผ่านการฟื้นฟูสภาพ ซึ่งจากการทดลองพบว่าสามารถนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาใช้ซ้ำได้หลายครั้งโดยไม่สูญเสียความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้อย่างต่อเนื่องโดยไม่ต้องทำการฟื้นฟูสภาพได้โดยไม่สูญเสียความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน

ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการศึกษาการนำเอาน้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วมาผลิตเป็นไบโอดีเซลแทนเพื่อเป็นการลดของเสียและเพิ่มมูลค่าให้กับน้ำมันที่เหลือทิ้ง
2. ทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล
3. ทำการศึกษาปริมาณของโซ่เชื่อมขวางที่มีผลต่อการเตรียมตัวรองรับพอลิเมอร์สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนอิเล็กตรอน

บรรณานุกรม

1. 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.
2. A. Demirbas, Biodiesel : A realistic fuel alternative for diesel engines, Springer-Verlag London Limited, London, 2008
3. P.K. Srivastava. and M. Verma, "Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy." Fuel, 87 (2008) : p. 1673-1677.
4. S.V. Ghadge, and H. Raheman, "Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids." Biomass and Bioenergy, 28(2005) : p. 601-605.
5. 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.
6. F. Ma, and M.A. Hanna, "Biodiesel production : a review." Bioresource Technology, 70 (1999) : p. 1-15.
7. G. Guoqing, K. Katsuki, and S. Nozomi et al., "Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether." Fuel, 88 (2009) : p. 81-86.
8. N.U. Soriano Jr, R. Venditti, and D.S. Argyropoulos, "Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification." Fuel, 88 (2009) : p. 560-565.
9. Q. Fengxian, L. Yihuai, and Y. Dongya et al., "Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil." Applied Energy, 88 (2011) : p. 2050-2055.
10. G. Guoqing, K. Katsuki, and Y. Satoko, "Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil." Fuel Processing Technology, 90 (2009) : p. 520-524.
11. U. Schuchardt, R. Sercheli, and R.M. Vargas, "Transesterification of Vegetable Oils: a Review." Journal of Brazil Chem soc., 9 (1998) : p. 199-210.
12. A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, and C. Muraleedharan, "Use of vegetable oils as I.C. engine fuels" A review." Renewable Energy, 29 (2004) : p. 727-742.
13. P. De Filippis, C. Borgianni, and M. Paolucci, "Rapeseed oil transesterification catalyzed by sodium phosphates." Energy & Fuels, 19 (2005) : p. 2225-2228.

14. T.F. Dossin, M.-F. Reyniers, and G.B. Marin, "Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification." Applied Catalysis B: Environmental, 62 (2006) : p. 35-45.
15. W. Xie, and X. Huang, "Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil using Heterogeneous KF/ZnO Catalyst." Catalysis Letters, 107 (2006) : p. 53-59.
16. G. Arzamendi, L. Cambo, and M. Montes et al., "Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH." Chemical Engineering Journal, 134 (2007) : p. 123-130.
17. M.D. Serio, M. Ledda, and M Cozzolino et al., "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts." Industrial & Engineering Chemistry Research, 45 (2006) : p. 3009-3014.
18. S. Kitakawa, H. Honda, and K. Homare et al., "Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst." Bioresource Technology,. 98 (2007) : p. 416-421.
19. S.M. de Rezende, M. de Castro Reis, and M.G. Reid et al., "Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene)." Applied Catalysis A: General, 349 (2008) : p. 198-203.
20. M. Raita, V. Champreda, and N. Laosiripojana, "Biocatalytic ethanolysis of palm oil for biodiesel production using microcrystalline lipase in tert-butanol system." Process Biochemistry. 45 (2010) : p. 829-834.
21. T. Tan, J. Lu, and K. Nie et al., "Biodiesel production with immobilized lipase: A review." Biotechnology Advances, 28 (2010) : p. 628-634.
22. 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.
23. 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.
24. M. Naik, L.C. Meher, and S.N. Naik et al., "Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil." Biomass and Bioenergy, 32 (2008) : p. 354-357.
25. M. Canakci, and J.V. Gerpen, "Biodiesel production via acid catalysis." Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, 42 (1999) : p. 1202-1210.

26. S. Romano, "Vegetable oils—a new alternative" ASAE, 1982, p. 107
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. A. Kawashima, K. Matsubara, and K. Honda, "Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production." Bioresource Technology, 100 (2009) : p. 696-700.
33. 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.
34. 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.
35. C.M. Starks, C.L. Liotta, and M. Halpern, "Phase-transfer Catalysis: Fundamentals, Applications, and Industrial Perspectives": (Springer, 1994)
36. K.V. Sunil , Solubility of selected homopolymers synthesized at Polymer Source Inc.
37. H.S. Wu, and C.-S. Lee, "Catalytic Activity of Quaternary Ammonium Poly(methylstyrene-co-styrene) Resin in an Organic Solvent/Alkaline Solution." Journal of Catalysis, 199 (2001) : p. 217-223.
38. T. 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.

39. Morakot Industries public co., Ltd., Thailand “Analysis/Test report” May 21, 2010.

ภาคผนวก ก
ข้อมูลดิบที่ได้จากการทดลอง

ตารางที่ 27 แสดงข้อมูลที่ได้จากการสังเคราะห์ตัวรองรับพอลิเมอร์คลอโรเมทิลเทเตดสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโคพอลิเมอร์

อัตราส่วนโดยโมลของ Styrene : VBC : DVB	น้ำหนักพอลิเมอร์ที่ได้ (g)	% yield
66 : 30 : 4	20.21	84.38
46 : 50 : 4	18.81	72.67
26 : 70 : 4	19.40	69.72

ตารางที่ 28 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์ในตัวรองรับพอลิเมอร์โดยวิธีคัดแปลงของวอลาร์ด

อัตราส่วนโดยโม ลของ Styrene : VBC : DVB	ครั้งที่	น้ำหนัก (g)	ปริมาตร แอมโมเนียมไทโอ ไซยานด์ที่ใช้ (ml)	ปริมาณคลอ ไรด์ (mmol/g)	เฉลี่ย (mmol/g)
66 : 30 : 4	1	0.2010	7.70	1.21	1.32
	2	0.2015	7.50	1.31	
	3	0.2048	7.20	1.43	
46 : 50 : 4	1	0.2027	6.30	1.89	1.84
	2	0.2026	6.50	1.79	
	3	0.2024	6.40	1.84	
26 : 70 : 4	1	0.2014	6.00	2.05	2.10
	2	0.2018	5.90	2.10	
	3	0.2021	5.80	2.14	
Blank	1		10.20		
	2		10.00		
	3		10.20		

ตารางที่ 29 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีดัดแปลงของโวลาร์ด

สารประกอบ เอมีน	อัตราส่วนโดย โมลของ Styrene : VBC : DVB	ครั้งที่	น้ำหนัก (g)	ปริมาตร แอมโมเนียม ไทโอไซยาเนต ที่ใช้ (ml)	ปริมาณ คลอไรด์ (mmol/g)	เฉลี่ย (mmol/g)
Triethylamine	46 : 50 : 4	1	0.2034	7.00	1.47	1.43
		2	0.2023	7.20	1.38	
		3	0.2028	7.10	1.43	
Tributylamine	46 : 50 : 4	1	0.2018	7.80	1.09	1.07
		2	0.2020	7.80	1.09	
		3	0.2014	7.90	1.04	
Trioctylamine	46 : 50 : 4	1	0.2013	9.00	0.50	0.50
		2	0.2011	9.00	0.50	
		3	0.2021	9.00	0.49	
Triethanolamine	46 : 50 : 4	1	0.2024	9.20	0.40	0.40
		2	0.2022	9.20	0.40	
		3	0.2011	9.20	0.40	
Blank		1		10.00		
		2		10.00		
		3		10.00		

ตารางที่ 30 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควอเทอไนซ์ด้วย trioctylamine โดยวิธีคัดแปลงของโวลาร์ด

สารประกอบเอมีน	อัตราส่วนโดย โมลของ Styrene : VBC : DVB	ครั้งที่	น้ำหนัก (g)	ปริมาตร แอมโมเนียมไท โอไซยานาตที่ ใช้ (ml)	ปริมาณ คลอไรด์ (mmol/g)	เฉลี่ย (mmol/g)
Trioctylamine	66 : 30 : 4	1	0.2033	9.20	0.39	0.36
		2	0.2017	9.30	0.35	
		3	0.2023	9.30	0.35	
	46 : 50 : 4	1	0.2013	9.00	0.50	0.50
		2	0.2011	9.00	0.50	
		3	0.2021	9.00	0.49	
	26 : 70 : 4	1	0.2012	8.50	0.75	0.76
		2	0.2015	8.50	0.74	
		3	0.2035	8.40	0.79	
Blank		1		10.00		
		2		10.00		
		3		10.00		

ตารางที่ 31 แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของไวนิลเบนซิลคลอไรด์ ที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการควอเทอไนซ์ด้วย trioctylamine 0.5%wt ของน้ำมัน

VBC molar ratio	No.	Molar ratio Oil : Methanol	Reaction time (h)	Reaction temp. (C°)	% FAME	% yield
30 %	1	1:5	1.5	60	87.18	76.27
	2	1:5	1.5	60	86.42	76.82
	3	1:5	1.5	60	86.74	76.81
50 %	1	1:5	1.5	60	87.92	78.31
	2	1:5	1.5	60	88.13	78.92
	3	1:5	1.5	60	88.31	79.10
70 %	1	1:5	1.5	60	90.92	80.54
	2	1:5	1.5	60	91.29	81.02
	3	1:5	1.5	60	90.54	79.86

ตารางที่ 32 แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ที่ปริมาณปริมาน NaOH 0.5%wt ของน้ำมันและใช้อัตราส่วนโดยโมลของไดไวนิลเบนซีน 50%

Catalysts	No.	Molar ratio Oil : Methanol	Reaction time (h)	Reaction temp. (C°)	% FAME	% yield
Q-triethylamine	1	1:5	1.5	60	85.89	74.98
	2	1:5	1.5	60	86.11	75.75
	3	1:5	1.5	60	86.48	76.74
Q-tributylamine	1	1:5	1.5	60	86.82	77.16
	2	1:5	1.5	60	87.24	75.87
	3	1:5	1.5	60	86.94	76.23
Q-trioctylamine	1	1:5	1.5	60	87.92	78.31
	2	1:5	1.5	60	88.13	78.92
	3	1:5	1.5	60	88.31	79.1
Q-triethanolamine	1	1:5	1.5	60	81.77	70.86
	2	1:5	1.5	60	81.07	72.1
	3	1:5	1.5	60	81.23	71.89
NaOH	1	1:5	1.5	60	85.72	76.29
	2	1:5	1.5	60	86.12	75.65
	3	1:5	1.5	60	85.87	76.28

ตารางที่ 33 แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% wt ของน้ำมันและใช้ปริมาณ NaOH 0.5%wt ของน้ำมัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Q-trioctylamine

No.	Molar ratio Oil : Methanol	Reaction time (min)	Reaction temp. (C°)	% FAME	% yield
1	1:5	1.5	40	84.36	75.37
2	1:5	1.5	40	84.60	75.72
3	1:5	1.5	40	83.68	75.43
1	1:5	1.5	50	85.23	76.58
2	1:5	1.5	50	85.70	76.97
3	1:5	1.5	50	85.68	76.52
1	1:5	1.5	60	87.92	78.31
2	1:5	1.5	60	88.13	78.92
3	1:5	1.5	60	88.31	79.10

ตารางที่ 34 แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลของอัตราส่วน โดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% wt ของน้ำมัน และใช้ปริมาณ NaOH 0.5%wt ของน้ำมัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Q-riocetylamine

No.	Molar ratio Oil : Methanol	Reaction time (h)	Reaction temp. (C°)	% FAME	% yield
1	1:5	1.5	60	87.92	78.31
2	1:5	1.5	60	88.13	78.92
3	1:5	1.5	60	88.31	79.10
1	1:10	1.5	60	92.48	88.47
2	1:10	1.5	60	91.71	87.87
3	1:10	1.5	60	92.01	88.94
1	1:15	1.5	60	95.37	90.60
2	1:15	1.5	60	94.74	92.53
3	1:15	1.5	60	94.95	92.41
1	1:20	1.5	60	95.75	93.12
2	1:20	1.5	60	96.28	94.03
3	1:20	1.5	60	97.46	94.08

ตารางที่ 35 แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% wt ของน้ำมัน และใช้ปริมาณ NaOH 0.5%wt ของน้ำมัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Q-trioctylamine

No.	Molar ratio Oil : Methanol	Reaction time (h)	Reaction temp. (C°)	% FAME	% yield
1	1:15	0.5	60	88.78	82.85
2	1:15	0.5	60	89.63	83.42
3	1:15	0.5	60	90.15	85.34
1	1:15	1.5	60	95.37	90.60
2	1:15	1.5	60	94.74	92.53
3	1:15	1.5	60	94.95	92.41
1	1:15	2.5	60	98.36	93.79
2	1:15	2.5	60	97.69	93.45
3	1:15	2.5	60	98.46	94.52

ตารางที่ 36 แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% wt ของน้ำมัน และใช้ปริมาณ NaOH 0.5%wt ของน้ำมัน

No.	Molar ratio Oil : Methanol	Reaction time (h)	Reaction temp. (C°)	% FAME	% yield
1	1:15	0.5	60	88.20	77.82
2	1:15	0.5	60	87.89	80.09
3	1:15	0.5	60	88.36	80.53
1	1:15	1.5	60	91.42	83.31
2	1:15	1.5	60	93.13	85.12
3	1:15	1.5	60	91.61	83.73
1	1:15	2.5	60	96.63	89.16
2	1:15	2.5	60	96.57	88.78
3	1:15	2.5	60	95.72	88.84

ตารางที่ 37 แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำโดยผ่านการฟื้นฟูสภาพ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควอเทอไนซ์ด้วย Trioctylamine , อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันกับเมทานอล 1:15, อุณหภูมิ 60 C°, เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง

จำนวนครั้ง การฟื้นฟูสภาพ	น้ำหนักตัวเร่ง (g)	น้ำหนักน้ำมัน (g)	น้ำหนัก NaOH (g)	% FAME	% yield
0	5	125	0.625	98.35	94.12
1	4	100	0.500	97.35	93.85
2	3	75	0.375	96.96	93.54
3	2	50	0.25	97.28	93.42

ตารางที่ 38 แสดงข้อมูลการหาปริมาณคลอไรด์ไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควอเทอไนซ์ด้วย Trioctylamine , อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันกับเมทานอล 1:15, อุณหภูมิ 60 C°, เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง

จำนวนครั้งที่ ผ่านการฟื้นฟู สภาพ	ครั้งที่	น้ำหนัก ตัวเร่ง (g)	ปริมาตรสารละลาย แอมโมเนียมไทโอไซ ยานेट (ml)	ปริมาณ คลอไรด์ (mmol/g)	เฉลี่ย (mmol/g)
0	1	0.2013	9.00	0.50	0.50
	2	0.2011	9.00	0.50	
	3	0.2021	9.00	0.49	
1	1	0.2020	9.10	0.45	0.46
	2	0.1999	9.10	0.45	
	3	0.2012	9.00	0.50	
2	1	0.2041	9.00	0.49	0.47
	2	0.2028	9.10	0.44	
	3	0.2034	9.00	0.49	
3	1	0.2009	9.10	0.45	0.45
	2	0.2013	9.10	0.45	
	3	0.2018	9.10	0.45	
Blank	1		10.00		
	2		10.00		
	3		10.00		

ตารางที่ 39 แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล โดยใช้ปริมาณ NaOH 0.5%wt ของน้ำมัน และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควอเทอไนซ์ด้วย trioctylamine ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอล 1:15 เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (g)	ครั้งที่	% FAME	% Yield
1.2	1	98.36	93.79
	2	97.69	93.45
	3	98.46	94.52
0.6	1	98.07	93.56
	2	98.05	92.28
	3	97.89	92.98
0.3	1	97.35	92.72
	2	97.67	93.26
	3	98.02	92.57

ตารางที่ 40 แสดงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาอิทธิพลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำอย่างต่อเนื่องโดยไม่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2% wt ของน้ำมันและใช้ปริมาณ NaOH 0.5%wt ของน้ำมัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Trioctylamine , อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันกับเมทานอล 1:15, อุณหภูมิ 60 C°, เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมงโดยไม่ได้ทำการฟื้นฟูสภาพ

จำนวนครั้งที่ใช้เร่งปฏิกิริยา	น้ำหนักตัวเร่ง (g)	% FAME	% yield
1	0.6	98.07	93.56
2	0.6	98.25	92.83
3	0.6	96.89	93.17
4	0.6	97.02	92.43

ตารางที่ 41 แสดงข้อมูลการหาปริมาณคลอไรด์ไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควอเทอไนซ์ด้วย Trioctylamine , อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันกับเมทานอล 1:15, อุณหภูมิ 60 C°, เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง

ครั้งที่	น้ำหนัก ตัวเร่ง (g)	ปริมาตรสารละลาย แอมโมเนียมไทโอ ไซยาเนต (ml)	ปริมาณคลอ ไรด์ (mmol/g)
1	0.2013	9.20	0.43
Blank		10.10	
		10.10	
		10.00	

ภาคผนวก ข

การคำนวณ

การคำนวณหาปริมาณร้อยละผลผลิตของตัวรองรับพอลิเมอร์คลอโรเมทิลเลเตดสไตรีนไควนอลีน

ที่อัตราส่วนร้อยละโดยโมลระหว่าง สไตรีน : ไควนอลีนเบนซิลคลอไรด์ : ไควนอลีนเบนซินเป็น 66:30:4

$$\text{น้ำหนักสไตรีนที่ใช้} \quad 0.132 \text{ mol} \times 104.15 \text{ g/mol} \quad = \quad 13.75 \text{ g}$$

$$\text{น้ำหนักไควนอลีนเบนซิลคลอไรด์ที่ใช้} \quad 0.06 \text{ mol} \times 152.62 \text{ g/mol} \quad = \quad 9.16 \text{ g}$$

$$\text{น้ำหนักไควนอลีนเบนซินที่ใช้} \quad 0.008 \text{ mol} \times 130.19 \text{ g/mol} \quad = \quad 1.04 \text{ g}$$

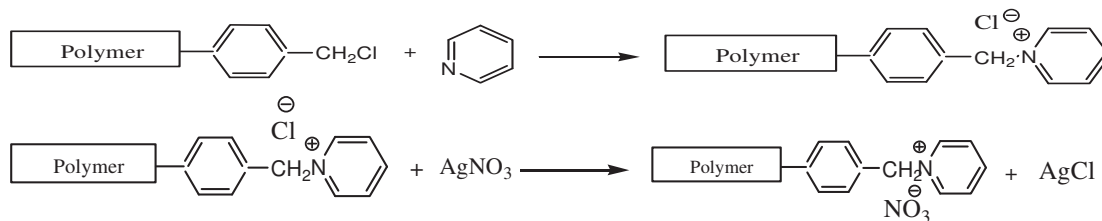
$$\text{คิดเป็นน้ำหนักที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับพอลิเมอร์} \quad = \quad 23.95 \text{ g}$$

$$\text{หลังจากทดลองได้ตัวรองรับพอลิเมอร์หนัก} \quad = \quad 20.21 \text{ g}$$

$$\text{ดังนั้นสามารถสังเคราะห์ตัวรองรับพอลิเมอร์ได้} \quad \frac{20.21\text{g}}{23.95\text{g}} \times 100 \quad = \quad 84.38\%$$

สำหรับการคำนวณที่อัตราส่วนอื่นๆสามารถทำได้ในทำนองเดียวกันดังแสดงในภาคผนวก ก

การคำนวณหาปริมาณคลอไรด์ในตัวรองรับพอลิเมอร์



กรณีของตัวรองรับพอลิเมอร์ที่มีองค์ประกอบโดยโมลของ

สไตรีน : ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ : ไดไวนิลเบนซีน เป็น 66 : 30 : 4

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 0.10 M

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน NH_4SCN 0.10 M

น้ำหนักของพอลิเมอร์ที่ใช้ 0.2010 g

ปริมาตร NH_4SCN เฉลี่ยที่ใช้ในการไทเทรต Blank 10.13 ml

ปริมาตร NH_4SCN ที่ใช้ในการไทเทรตสารตัวอย่าง 7.70 ml

AgNO_3 ทำปฏิกิริยากับ Cl^- ในสารตัวอย่าง = 10.13 - 7.70 = 2.43 ml

$$= \frac{2.43 \times 0.1}{0.2010} = 1.32 \text{ mmol/g}$$

มี Cl^- ในตัวรองรับพอลิเมอร์ 1.32 mmol/g

สำหรับการคำนวณปริมาณคลอไรด์ในตัวรองรับพอลิเมอร์อื่นๆ สามารถคำนวณได้ในทำนอง

เดียวกันดังแสดงในภาคผนวก ก

การคำนวณหาปริมาณคลอไรด์ไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยา

กรณีของตัวรองรับพอลิเมอร์ที่มีองค์ประกอบโดยโมลของ

สไตรีน : ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ : ไดไวนิลเบนซีน เป็น 66 : 30 : 4

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 0.10 M

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน NH_4SCN 0.10 M

น้ำหนักของพอลิเมอร์ที่ใช้ 0.2024 g

ปริมาตร NH_4SCN เฉลี่ยที่ใช้ในการไทเทรต Blank 10.13 ml

ปริมาตร NH_4SCN ที่ใช้ในการไทเทรตสารตัวอย่าง 7.47 ml

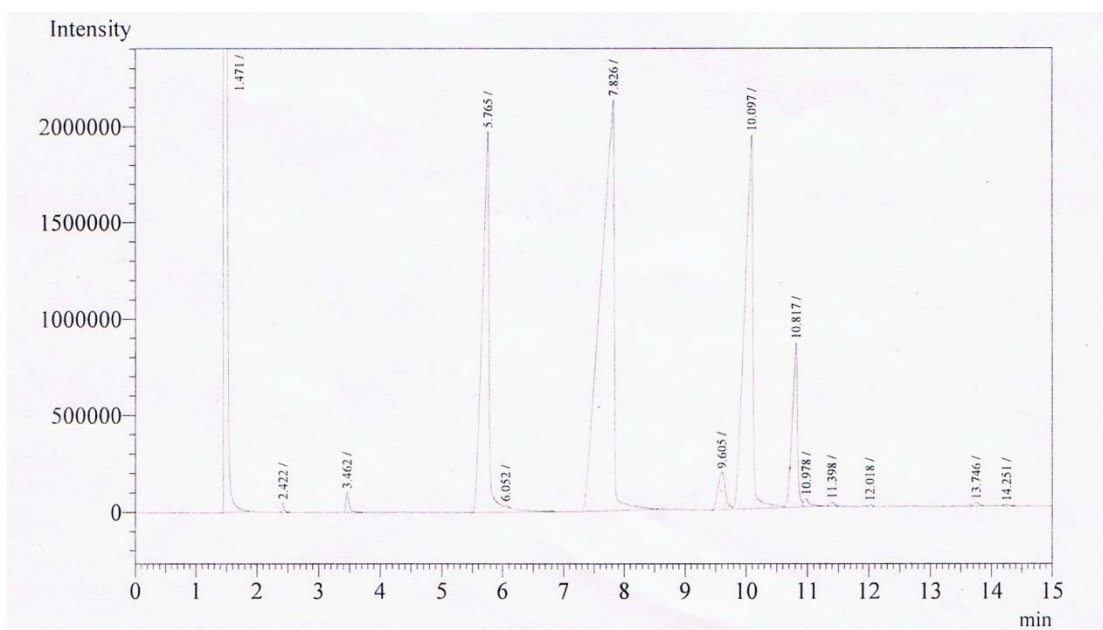
AgNO_3 ทำปฏิกิริยากับ Cl ในสารตัวอย่าง = $10.13 - 7.47 = 2.66$ ml

$$= \frac{2.66 \times 0.1}{0.2024} = 1.31 \text{ mmol/g}$$

มี Cl ในตัวรองรับพอลิเมอร์ 1.31 mmol/g

สำหรับการคำนวณหาปริมาณคลอไรด์ไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆก็สามารถทำได้ในทำนอง

เดียวกันดังแสดงในภาคผนวก ก



ภาพที่ 33 แสดง GC chromatogram ที่ได้จากการทดสอบน้ำมันไบโอดีเซล
จาก GC chromatogram ที่ได้จะมีพื้นที่ใต้กราฟ ดังนี้

Retention time	Area
2.422	75405
3.462	265966
5.765	11126445
7.826 (Std)	20386775
9.605	1139721
10.097	12667000
10.817	3360872

จากข้อมูลที่ได้จะพบ sample area = 28635409 และ standard area = 20386775 โดยใช้ น้ำหนักของตัวอย่าง 0.0505 g และใช้น้ำหนักของสารมาตรฐาน 0.0353 จากนั้นคำนวณหาปริมาณ %FAME ตามสมการที่ 4 ดังนี้

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

$$= \frac{28635409}{0.0505} \times \frac{0.0353}{20386775} \times 100$$

$$= 98.25 \%$$

$$\% \text{ yield} = 0.9825 \times 94.48\%$$

$$= 92.83 \%$$

ประวัติผู้ทำวิจัย

ชื่อ-สกุล นายนราชัย ชมเมือง
 ที่อยู่ 58 หมู่ 7 ต.ลมสักดี อ.ขุขันธ์ จ.ศรีสะเกษ 33140
 โทรศัพท์ 085-1825940
 วันเดือนปีเกิด 10 ตุลาคม 2527
 E-mail address shadow_077@hotmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2546 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนศรีสะเกษวิทยาลัย
 พ.ศ. 2550 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและ
 วัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์
 และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร
 พ.ศ. 2551 ศึกษาต่อในระดับปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการ
 และวิศวกรรมพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ประวัติการทำงาน

พ.ศ. 2550 Project Engineer บริษัท คอมโพสิทมารีน อินเตอร์เนชันแนล
 พ.ศ. 2551-2553 ตำแหน่งผู้ช่วยอาจารย์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
 คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร
 วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ นครปฐม