

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนเตดโคโทซานสำหรับการผลิตไบโอดีเซล



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2558
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF SULFONATED CHITOSAN CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION

Mr. Tepbordin Chuaprasert



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนเตดโคโธซานสำหรับการผลิตไบโอดีเซล
โดย	นายเทพดินทร์ เชื้อประเสริฐ
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.สมใจ เพ็งปรีชา
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.นงนุช เหมือนสิน

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวงนิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวนศิริ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมใจ เพ็งปรีชา)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.นงนุช เหมือนสิน)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.อนุรักษ์ วินิตสร)

เทพบดีนทร์ เชื้อประเสริฐ : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตโคโทซานสำหรับการผลิตไบโอดีเซล (PREPARATION OF SULFONATED CHITOSAN CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.สมใจ เพ็งปรีชา, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. ดร.นงนุช เหมืองสิน, 77 หน้า.

ในงานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดจากโคโทซานในรูปเม็ดปิดเพื่อผลิตไบโอดีเซล โดยโคโทซานถูกดัดแปรให้มีความเป็นกรดด้วยวิธีซัลโฟเนชัน เม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานถูกนำไปตรวจสอบเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์โดยอาศัยเทคนิค FT-IR, SEM, EDS, TGA, และกรด-เบสไทเทรชัน จากผลการทดลองพบว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีซัลโฟเนชันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะเวลา 24 ชั่วโมง ให้ค่าอะตอมกำมะถันเท่ากับร้อยละ 5.03 มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.15 เซนติเมตร และมีค่าความเป็นกรดสูงถึง 11.36 มิลลิโมลต่อกรัม เม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานถูกนำไปใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลซึ่งมีกรดโอเลอิกเป็นสารตั้งต้น พบว่าในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้อัตราส่วนโมลของกรดโอเลอิกต่อเมทานอล 1:20 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะเวลา 23 ชั่วโมง ให้ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตสูงถึงร้อยละ 67.34 การเติมโซเดียมซัลเฟตลงไปผสมในปฏิกิริยาสามารถเพิ่มค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตได้สูงถึงร้อยละ 78.88 ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาและนำกลับมาใช้ได้ใหม่ถึง 2 ครั้ง



สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2558

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

5671971023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: BIODIESEL PRODUCTION / HETEROGENEOUS CATALYST / SULFONATED CHITOSAN

TEPBORDIN CHUAPRASERT: PREPARATION OF SULFONATED CHITOSAN CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION. ADVISOR: ASSOC. PROF. SOMCHAI PENGPRECHA, Ph.D., CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. NONGNUJ MUANGSIN, Ph.D., 77 pp.

The main purpose of this research is to prepare the heterogeneous acid catalyst from chitosan in the form of bead for biodiesel production. To prepare the catalyst, chitosan was modified by sulfonation to increase its acidity. Sulfonated chitosan bead was characterized by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Thermogravimetric Analysis (TGA), and Acid-Base Titration Techniques. The results indicated that by sulfonating chitosan bead at 60°C for 24 h, this catalyst contained 5.03% of sulfur content with approximately 0.15 cm in diameter, and 11.36 mmol/g of acidity. 67.34% of methyl ester content could be obtained by using the optimum condition as follows: 1:20 mole ratio of oleic acid to methanol with 30% of sulfonated chitosan bead at the temperature of 65°C for a period of 23 h. By adding sodium sulfate into the reaction mixture, the methyl ester content was increased up to 78.88%. For the catalyst reactivity, it could be reused up to 2 times.

Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Academic Year: 2015

Student's Signature

Advisor's Signature

Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ในงานวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จไปได้ด้วยดีภายใต้ความดูแลและเอาใจใส่ของ รองศาสตราจารย์ ดร. สมใจ เพ็งปรีชา อาจารย์ที่ปรึกษาของงานวิจัย ขอขอบคุณอาจารย์เป็นอย่างสูง ผมรู้สึกดีใจและประทับใจที่ได้ร่วมงานกับอาจารย์ ท่านคอยดูแลงานวิจัยทั้งในด้านทฤษฎีและด้านปฏิบัติงานวิจัยอย่างใกล้ชิด จนได้ผลการทดลองเป็นที่น่าประทับใจและประสบผลสำเร็จตั้งแต่สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจนกระทั่งนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้ การร่วมงานกับท่านไม่ใช่ได้เพียงแต่ความรู้ แต่ยังได้ถึงการค้นคว้าหาความรู้ด้วยตนเอง การฝึกกระบวนการทางความคิด และการวิเคราะห์ข้อมูลในเชิงวิชาการ นอกเหนือจากการทำงานในด้านวิชาการ ความเป็นกันเองของอาจารย์ทำให้ผมรู้สึกทำงานอยู่ในครอบครัวและได้รับความช่วยเหลือจากญาติผู้ใหญ่ ทำให้การทำงานในงานวิจัยนี้เป็นไปอย่างราบรื่นและสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. นงนุช เหมือนสิน อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมของงานวิจัยนี้ ที่ให้คำปรึกษาในด้านของโคโทซาน คอยให้ความรู้และให้ข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ต่อการปฏิบัติงานอย่างใกล้ชิด จนกระทั่งงานวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จไปได้ด้วยดี อีกทั้งท่านยังให้นิสิตปริญญาเอกในความดูแลของท่านมาช่วยให้คำปรึกษา ช่วยเหลือในการให้ข้อมูล และฝึกกระบวนการทางความคิด งานวิจัยนี้มีข้อมูลและมีผลวิจัยที่ครอบคลุมจนเป็นที่น่าภาคภูมิใจ

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวศิริ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช และ ดร.อนุรักษ วินิตสร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาตรวจสอบ คัดกรอง และให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์เรื่องนี้ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณคณาจารย์ทุกท่านในหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความรู้ในวิชาความรู้ต่าง ๆ ตลอดหลักสูตรการศึกษา

สุดท้ายนี้ ขอขอบคุณครอบครัวและเพื่อน ๆ ในหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่คอยให้คำปรึกษา ให้กำลังใจ และคอยช่วยเหลือกันมาตลอดการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
สารบัญตาราง.....	ด
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 พลังงานทดแทน.....	3
2.2 น้ำมันดีเซล (Diesel fuel).....	3
2.2.1 คุณสมบัติที่สำคัญของน้ำมันดีเซล [17].....	4
2.2.1.1 จำนวนซีเทน (Cetane number).....	4
2.2.1.2 ดัชนีซีเทน (Calculated Cetane Index).....	4
2.2.1.3. การติดไฟ (Ignition quality).....	4
2.2.1.4 ความสะอาด (Cleanliness).....	4
2.2.1.5 การกระจายเป็นฝอย (Fluidity-atomization).....	4
2.2.1.6 การระเหยตัว (Volatility).....	5
2.2.1.7 ปริมาณกำมะถัน (Sulphur content).....	5
2.2.1.8 ความหนืด (Viscosity).....	5

2.2.1.9 ความหนาแน่น (Density).....	5
2.1.2.10 จุดวาบไฟ (Flash point)	5
2.1.2.11 กากถ่าน (Ash)	5
2.2 ไบโอดีเซล (Biodiesel)	6
2.2.1 ข้อดีของการใช้ไบโอดีเซล [20].....	6
2.2.2 ข้อเสียของการใช้ไบโอดีเซล [20]	7
2.3 คุณสมบัติและข้อมูลจำเพาะของไบโอดีเซล.....	8
2.4 การผลิตไบโอดีเซล	11
2.4.1 การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification Process).....	11
2.4.2 การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification Process).....	11
2.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	12
2.4.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง (Base catalyst).....	13
2.4.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Acid catalyst).....	14
2.4.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์.....	16
2.5 ไคติน-ไคโทซาน.....	17
2.5.1 น้ำหนักโมเลกุลของไคโทซาน	19
2.6 กรดโอเลอิก (Oleic acid).....	20
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	20
บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	23
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	23
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง	23
3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	24

3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
3.4 การตรวจสอบสมบัติและคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
3.4.1 การหาค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
3.4.2 การตรวจสอบและวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
3.4.3 การตรวจสอบและวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	26
3.4.4 การตรวจสอบและวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	26
3.5 การสังเคราะห์ไบโอดีเซล.....	26
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	28
4.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน.....	28
4.1.1 การเตรียมเม็ดปิดจากโคโทซานและการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานเพื่อใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดกรด ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล.....	28
4.2 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
4.2.1 ผลของระยะเวลาต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
4.2.2 ผลของปริมาณเมทานอลต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโท ซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
4.2.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีเม็ดปิดซัลโฟเนต โคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
4.3 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพและการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน.....	40
4.4 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้ ในอุตสาหกรรมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล.....	42
4.5 การดูดซับน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยโซเดียมซัลเฟต.....	43
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	45
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	45

ญ

หน้า

5.1 ข้อเสนอแนะ	46
รายการอ้างอิง.....	47
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	77



สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 แนวโน้มการเติบโตทางการตลาดของของไบโอดีเซล.....	8
รูปที่ 2.2 ปฏิกริยาเคมีเอสเทอร์ฟิเคชันในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล.....	11
รูปที่ 2.3 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	12
รูปที่ 2.4 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีตัวเร่ง ปฏิกริยา.....	13
รูปที่ 2.5 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกริยา.....	15
รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของกรดโอเลอิก.....	20
รูปที่ 4.1 กลไกการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานและกลไกการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีซัลโฟเน เตดโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกริยา.....	29
รูปที่ 4.2 รูปร่างลักษณะของเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซาน.....	30
รูปที่ 4.3 FT-IR สเปกตรัมของไทโทซานและเม็ดปิดโคโทซาน ที่ผ่านซัลโฟเนชันโดยใช้เวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	30
รูปที่ 4. 4 FT-IR สเปกตรัมของการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานที่ระยะเวลาต่าง ๆ.....	31
รูปที่ 4.5 FT-IR สเปกตรัมของการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานที่ระยะเวลาต่าง ๆ.....	31
รูปที่ 4.6 FT-IR สเปกตรัมของการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซาน ภายใต้อุณหภูมิ 60 และ 80.....	32
รูปที่ 4.7 อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟระหว่างหมู่ S-O และ S=O จาก FT-IR สเปกตรัม.....	33
รูปที่ 4.8 ค่าสลายตัวทางความร้อนของเม็ดปิดซัลโฟเนเตดไทโทซาน.....	34
รูปที่ 4.9 EDS สเปกตรัมของเม็ดปิดซัลโฟเนเตดไทโทซาน.....	35
รูปที่ 4.10 เมทิลเอสเทอร์คอนเทนนต์ของไบโอดีเซลในการสังเคราะห์ภายใต้ระยะเวลาต่าง.....	36
รูปที่ 4.11 เมทิลเอสเทอร์คอนเทนนต์ของไบโอดีเซลในการสังเคราะห์ภายใต้อัตราส่วนของโอเลอิก ต่อเมทานอลในปริมาณต่าง ๆ.....	37
รูปที่ 4. 12 เมทิลเอสเทอร์คอนเทนนต์ของไบโอดีเซลในการสังเคราะห์ภายใต้.....	38

รูปที่ 4.13 ปริมาณผลผลิต (Percentage Yield) ของไปโอติเซล ภายใต้การหาระยะเวลาที่เหมาะสม (A), การหาปริมาณเอทานอลที่เหมาะสม (B), และการหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม (C).....	39
รูปที่ 4.14 ภาพการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของเม็ดปิดโคโทซานชนิดต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน: (A) ลักษณะรูปร่างของเม็ดปิดโคโทซาน; (B) ลักษณะรูปร่างของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน; (C) ลักษณะรูปร่างของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานที่ผ่านการใช้งานแล้วหลายครั้ง; (D) สภาพพื้นผิวของเม็ดปิดโคโทซาน; (E) สภาพพื้นผิวของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน; (F) สภาพพื้นผิวของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานที่ผ่านการใช้งานมาแล้วหลายครั้ง; (G) สภาพพื้นผิวภายในของเม็ดปิดโคโทซาน; (H) สภาพพื้นผิวภายในของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน; (I) สภาพพื้นผิวภายในของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานที่ผ่านการใช้งานมาแล้วหลายครั้ง	40
รูปที่ 4. 15 เมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไปโอติเซลภายใต้การใช้งานซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา	41
รูปที่ 4. 16 ผลของการดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) ต่อค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไปโอติเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบบิวทิรพินซ์	44
รูปที่ ก. 1 ^1H NMR สเปกตรัม ของไปโอติเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส	53
รูปที่ ก. 2 ^1H NMR สเปกตรัม ของไปโอติเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1: 20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส	53
รูปที่ ก. 3 ^1H NMR สเปกตรัม ของไปโอติเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส	54
รูปที่ ก. 4 ^1H NMR สเปกตรัม ของไปโอติเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส	54
รูปที่ ก. 5 ^1H NMR สเปกตรัม ของไปโอติเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส	55

- รูปที่ ก. 33** ^1H NMR สเปกตรัม ของไปโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง (1:6 อัตราส่วนโมล H_2O to Na_2SO_4).....69
- รูปที่ ก. 34** ^1H NMR สเปกตรัม ของไปโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง (1:8 อัตราส่วนโมล H_2O to Na_2SO_4).....70



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM และ EN	9
ตารางที่ 2.2 กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552.....	10
ตารางที่ 4.1 ค่าความเป็นกรด (Acidity) ของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน (mmol/g)	34
ตารางที่ 4.2 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลต่อค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์.....	42
ตารางที่ ข. 1 ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์โดยใช้ระยะเวลาต่าง ๆ	70
ตารางที่ ข. 2 ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์โดยใช้เมทานอลในปริมาณ ...	70
ตารางที่ ข. 3 ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์โดยใช้เม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณต่าง ๆ	72
ตารางที่ ข. 4 ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์โดยใช้เม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำหลายครั้ง.....	72
ตารางที่ ข. 5 ปริมาณผลผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการสังเคราะห์ในระยะเวลาต่าง ๆ	73
ตารางที่ ข. 6 ปริมาณผลผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้เมทานอลในปริมาณต่าง ๆ	73
ตารางที่ ข. 7 ปริมาณผลผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้เม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณต่าง ๆ.....	74
ตารางที่ ข. 8 ปริมาณผลผลิตไบโอดีเซลที่สังเคราะห์โดยใช้เม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำหลายครั้ง.....	74
ตารางที่ ข. 9 การเปรียบเทียบค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ระหว่างการใช้เม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรม.....	75
ตารางที่ ข. 10 การเปรียบเทียบค่าความเป็นกรดระหว่างการใช้เม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรม	75

ตารางที่ ข. 11 การดูดซับน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยโซเดียมซัลเฟตโดยมีเม็ดปิด ซัลโฟเนเตดไคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	76
ตารางที่ ข. 12 การดูดซับน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยโซเดียมซัลเฟตโดยมีแอม เบอร์ลิสต์ 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	76



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ทรัพยากรทางด้านพลังงานในด้านของปิโตรเลียมหรือน้ำมันดิบ มนุษย์ได้นำออกมาใช้งานทางด้านเชื้อเพลิงกันอย่างมากมาย อีกทั้งพลังงานดังกล่าวเป็นทรัพยากรที่มีอยู่อย่างจำกัดและมีอายุในการสร้างตัวขึ้นใหม่เป็นเวลาหลายล้านปี เนื่องจากพลังงานทางด้านปิโตรเลียมมีแนวโน้มที่จะหมดไปในอนาคต มนุษย์จึงมีการคิดค้นและพัฒนาพลังงานทดแทนต่าง ๆ เพื่อใช้แทนพลังงานปิโตรเลียมที่จะหมดไปในตัวเอง

ไบโอดีเซลเป็นหนึ่งในพลังงานทดแทนที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีการปลดปล่อยแก๊สพิษจากการเผาไหม้ในปริมาณต่ำ อีกทั้งยังมีสมบัติหลายอย่างที่คล้ายกับน้ำมันดีเซล ดังนั้นไบโอดีเซลจึงเป็นพลังงานทางเลือกใหม่ที่น่าสนใจและสามารถนำไปทดแทนน้ำมันดีเซลที่ได้จากปิโตรเลียมโดยผ่านกระบวนการกลั่น เนื่องจากมีสมบัติและประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกัน ไบโอดีเซลจัดเป็นสารประเภทเอสเทอร์ผลิตจากน้ำมันพืชและสัตว์ผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification Process) และปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชัน (Esterification Process) ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล น้ำมันพืชและสัตว์จะเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ซึ่งโดยทั่วไปจะนิยมใช้เมทานอลมาทำการสังเคราะห์เนื่องจากเป็นแอลกอฮอล์ที่ขนาดโมเลกุลเล็ก โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาและได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นเอสเทอร์เรียกว่าไบโอดีเซล [1, 2]

ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เป็นตัวแปรสำคัญในกระบวนการผลิต เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวที่ช่วยให้สารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซล ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) ชนิดต่างส่วนใหญ่ที่ใช้กันในอุตสาหกรรมก็คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรดในการสังเคราะห์นิยมใช้คือ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีความสามารถที่สังเคราะห์ได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นไบโอดีเซลในปริมาณสูง เกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว แต่มีข้อเสียก็คือสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ออกจากไบโอดีเซลได้ยากและไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้งานใหม่ได้ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) การสังเคราะห์ไบโอดีเซลส่วนใหญ่มักจะเป็นของแข็ง จึงทำให้สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซลได้ง่าย สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยานำกลับมาใช้ได้ใหม่ มีอายุการใช้งานที่ยืนยาว อีกทั้งยังสามารถลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลได้ ดังนั้นในเชิงอุตสาหกรรมจึงนิยมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดต่างที่มีการวิจัยและสังเคราะห์ขึ้นได้แก่ $CaZrO_3$,

Al_2O_3 - SnO , Li/MgO , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KI}$, $\text{KOH/Al}_2\text{O}_3$, KOH/NaY และ อะลูมินา/รองรับด้วยซิลิกา K_2CO_3 [3-5] ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ก็คือการเกิดสบู่ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากการเข้าไปทำปฏิกิริยาระหว่างต่างกับกรดไขมันอิสระ[6] ทำให้ล้างไบโอดีเซลได้ยากลำบากมากขึ้น โดยน้ำที่ใช้ในการล้างไบโอดีเซลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดต่างนี้มีจำเป็นต้องใช้น้ำร้อนในการล้างไบโอดีเซล จึงเป็นการสูญเสียพลังงาน ในด้านของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดมีการวิจัยและสังเคราะห์ขึ้น ได้แก่ ซีโอไลต์, MCM-41, แอมเบอร์ลิสต์ 15, ซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$), ซัลเฟตทินออกไซด์ ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$) เป็นต้น [7-10]

โคโทซานเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นได้เองจากธรรมชาติโดยผ่านปฏิกิริยาดีอะซีทิลเลชัน (Deacetylation) จากไคติน ซึ่งไคตินหาได้จากเปลือกกุ้ง กระจดองหมึก และกระจดองปู ดังนั้นจึงทำให้โคโทซานมีความเป็นมิตรและย่อยสลายได้ในธรรมชาติ สามารถรวมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้ง่ายกับสารธรรมชาติ อีกทั้งยังสามารถขึ้นรูปร่างได้หลากหลายชนิด และที่สำคัญโครงสร้างโมเลกุลของโคโทซานมีหมู่ฟังก์ชันที่น่าสนใจก็คือ หมู่อะมิโน ($-\text{NH}_2$) และหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) ซึ่งหมู่ฟังก์ชันสองตัวนี้สามารถที่จะซัลโฟเนชันเพิ่มหมู่ซัลโฟนิกลงบนโครงสร้างโมเลกุลของโคโทซานได้ [11] เมื่อโคโทซานมีหมู่ซัลโฟนิกลงบนโครงสร้างจึงทำให้โคโทซานมีความเป็นกรดด้วยเช่นกัน

ในงานวิจัยนี้สนใจที่จะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดสำหรับสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบเม็ดปิดสามารถแยกออกจากไบโอดีเซลจากการกรองได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบบผง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

สังเคราะห์และตรวจสอบวิเคราะห์สมบัติของซัลโฟเนตโคโทซานในรูปของเม็ดปิด เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดสำหรับการการสังเคราะห์ไบโอดีเซลชนิดใหม่ในรูปร่างเม็ดปิดที่สังเคราะห์จากโคโทซาน ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและย่อยสลายได้ง่ายโดยธรรมชาติ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พลังงานทดแทน

พลังงานทดแทนโดยทั่วไปหมายถึง พลังงานที่ใช้ทดแทนพลังงานจำพวกฟอสซิล ไม่ว่าจะเป็น ถ่านหิน, ปิโตรเลียม และ แก๊สธรรมชาติ ซึ่งพลังงานเหล่านี้เป็นพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัด มีอายุการกำเนิดตัวใหม่ใช้ระยะเวลาที่ยาวนานหลายล้านปี อีกทั้งยังปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาเป็นจำนวนมากอันเป็นสาเหตุโลกร้อน [12, 13] และตัวอย่างพลังงานทดแทนที่สำคัญ ได้แก่ พลังงานลม, พลังงานน้ำ, พลังงานแสงอาทิตย์, พลังงานน้ำขึ้นน้ำลง, พลังงานคลื่น, พลังงานความร้อนใต้พิภพ, และเชื้อเพลิงชีวภาพ เป็นต้น ในปัจจุบันมนุษย์ได้มีความพยายามศึกษา ค้นคว้า วิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนในรูปแบบต่าง ๆ ให้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้มีประสิทธิภาพและสะดวกมากขึ้น ช่วยให้ประหยัดพลังงานและช่วยลดค่าใช้จ่าย ซึ่งจะเป็นหนทางหนึ่งที่จะช่วยลดการทำลายทรัพยากรธรรมชาติที่กำลังเกิดขึ้นอย่างมากมายในปัจจุบัน อีกทั้งยังช่วยรักษาสมดุลของธรรมชาติ ซึ่งเป็นภัยคุกคามอย่างร้ายแรงต่อโลกและมนุษยชาติ พลังงานทดแทนจะเป็นหนทางหนึ่งของการแก้ไขวิกฤตการณ์ด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมของโลกได้ [14, 15]

2.2 น้ำมันดีเซล (Diesel fuel)

น้ำมันดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม มีช่วงจุดเดือดอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 180-370 องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำมันดีเซลมีทั้งจุดเดือดและความใสสูงกว่าน้ำมันเบนซินและน้ำมันก๊าด เนื่องจากเครื่องยนต์ดีเซลเป็นเครื่องยนต์ที่มีการทำงานแตกต่างจากเครื่องยนต์เบนซิน การจุดระเบิดของเครื่องยนต์ดีเซลใช้ความร้อนที่เกิดจากการอัดอากาศภายในกระบอกสูบ แล้วฉีดเชื้อเพลิงเข้าไปเพื่อทำการเผาไหม้ แต่การจุดระเบิดของเครื่องยนต์เบนซินจะเป็นการจุดระเบิดจากหัวเทียน เครื่องยนต์ระบบดีเซลในช่วงแรก ๆ จะมีขนาดใหญ่มากเพราะต้องการให้มีความทนต่อความร้อนและแรงอัดสูงได้ เช่น ใช้เป็นเครื่องต้นกำลังในการผลิตกระแสไฟฟ้าในโรงงานอุตสาหกรรมและใช้ในเรือ ต่อมาจึงได้มีการพัฒนาสร้างเครื่องยนต์ให้มีขนาดเล็กลงและมีประสิทธิภาพสูงขึ้น เช่น ใช้เป็นเครื่องต้นกำลังของเครื่องมือและอุปกรณ์หลายชนิดที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจ เช่น รถไฟ รถบรรทุก รถแทรกเตอร์ เรือประมง เป็นต้น [16]

2.2.1 คุณสมบัติที่สำคัญของน้ำมันดีเซล [17]

2.2.1.1 จำนวนซีเทน (Cetane number)

จำนวนซีเทนเป็นค่าที่ใช้วัดคุณภาพของน้ำมันดีเซลในด้านสมบัติการจุดระเบิด (Ignition quality) จำนวนซีเทนต้องมีค่าสูงพอกับความเร็วยรอบของเครื่องยนต์ ซึ่งจะทำให้การติดเครื่องยนต์ได้ง่าย ไม่ทำให้เกิดการน็อกในเครื่องยนต์และเป็นการประหยัดการใช้น้ำมันเชื้อเพลิง นอกจากนี้การหาค่าจำนวนซีเทนสามารถทดสอบได้จากห้องปฏิบัติการ โดยการใช้น้ำมันดีเซลเครื่องยนต์ดีเซลมาตรฐานสูบลัดเดียวที่สามารถปรับอัตราส่วนการอัดได้ โดยนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับน้ำมันมาตรฐานที่มีส่วนผสมของ Normal cetane ($C_{16}H_{34}$) กับ Alpha Methyl Naphthalene ($C_{11}H_{10}$) เช่น น้ำมันดีเซลที่มีค่าจำนวนซีเทนเท่ากับร้อยละ 60 ซึ่งจะมีคุณสมบัติการจุดระเบิดหรือการป้องกันการน็อกได้ดีเท่ากับน้ำมันมาตรฐานที่มีส่วนผสมของจำนวนซีเทนร้อยละ 60 โดยปริมาตร กับ Alpha Methyl Naphthalene ร้อยละ 40 โดยปริมาตร

2.2.1.2 ดัชนีซีเทน (Calculated Cetane Index)

การหาค่าซีเทนโดยวิธีการเดินเครื่องยนต์มาตรฐาน (Engine Test) เป็นการทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย เสียเวลา และสิ้นเปลืองการลงทุน ดังนั้นจึงมีวิธีที่ง่ายกว่าและค่าที่ได้ใกล้เคียงกับความจริงซึ่งสามารถหาได้จากวิธีการคำนวณ

2.2.1.3. การติดไฟ (Ignition quality)

สมบัติการติดไฟของน้ำมันดีเซลแสดงถึงความสามารถในการติดเครื่องยนต์ได้อย่างรวดเร็วขณะที่เครื่องยนต์มีอุณหภูมิต่ำ การป้องกันการน็อกของเครื่องยนต์ระหว่างการเผาไหม้เชื้อเพลิงภายในกระบอกสูบ การเผาไหม้อย่างรวดเร็ว และประสิทธิภาพการเผาไหม้สูง ซึ่งคุณสมบัติต่าง ๆ ดังกล่าวจะแสดงออกมาเป็นค่าจำนวนซีเทน (Cetane number)

2.2.1.4 ความสะอาด (Cleanliness)

ความสะอาดเป็นสมบัติที่สำคัญของน้ำมันดีเซล โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำมันดีเซลจะต้องมีทั้งความสะอาดทั้งก่อนและหลังการเผาไหม้ เช่น จะต้องมิตะกอน น้ำ กากถ่าน หรือเขม่าที่น้อยที่สุด เนื่องจากเครื่องยนต์ดีเซลจะต้องใช้ปั๊มและหัวฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงในการเผาไหม้

2.2.1.5 การกระจายเป็นฝอย (Fluidity-atomization)

การกระจายเป็นฝอยเป็นสมบัติที่ขึ้นอยู่กับความหนืดหรือความข้นใสของน้ำมันดีเซล ความหนืดที่พอเหมาะจะทำให้น้ำมันกระจายเป็นฝอยได้ดี ความหนืดของน้ำมันดีเซลจะมีผลต่อระบบปั๊มของน้ำมันเชื้อเพลิงเพราะน้ำมันจะทำหน้าที่หล่อลื่นลูกสูบปั๊ม (Plunger)

2.2.1.6 การระเหยตัว (Volatility)

การวัดอัตราการระเหยทำได้โดยทำลงมือวัดที่ค่าอุณหภูมิน้ำมันดีเซลที่ระเหยเป็นไอแล้วกลับตัวกลับเป็นของเหลว ความสามารถในการระเหยตัวของน้ำมันจะมีผลต่อจุดเดือด (Boiling point) จุดวาบไฟ (Flash point) และจุดติดไฟ (Fire point) ของน้ำมันดีเซล จุดเดือดของน้ำมันดีเซลทั่วไปมีค่าประมาณ 138–385 องศาเซลเซียส

2.2.1.7 ปริมาณกำมะถัน (Sulphur content)

กำมะถันในน้ำมันดีเซลเมื่อเกิดการเผาไหม้จะกลายเป็นสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำหรือความชื้นจะกลายเป็นกรดกำมะถัน ซึ่งจะสามารถกัดกร่อนชิ้นส่วนต่าง ๆ ภายในเครื่องยนต์ได้ นอกจากนี้จะทำให้น้ำมันหล่อลื่นเป็นตะกอนชั้นเหนียว (Sludge) ทำหน้าที่หล่อลื่นได้ไม่ดีอีกทั้งยังทำให้เครื่องยนต์สกปรกได้

2.2.1.8 ความหนืด (Viscosity)

ความหนืดของน้ำมันส่งผลต่อรูปร่างละอองของน้ำมันที่ฉีดออกมาจากหัวฉีด ในกรณีที่น้ำมันดีเซลมีความหนืดสูง จะทำให้การฉีดเป็นละอองฝอยได้ไม่ดี ส่งผลให้ละอองน้ำมันมีขนาดใหญ่ น้ำมันจะพุ่งไหลเป็นสาย และเกิดการรวมตัวกับอากาศไม่ดีทำให้การสันดาปเกิดไม่สมบูรณ์ ในส่วนของกรณีที่น้ำมันดีเซลที่มีความหนืดต่ำเกินไปจะทำให้ น้ำมันที่พุ่งออกมาเป็นละอองฝอยละเอียด การพุ่งออกของน้ำมันจึงไปไม่ถึงไกลเท่าที่ควร การเผาไหม้จะเกิดขึ้นได้ไม่ดี ส่งผลให้กำลังและประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ลดลงเช่นเดียวกัน

2.2.1.9 ความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่นของน้ำมันดีเซลควรอยู่ในช่วง $0.81\text{--}0.87\text{ g/cm}^3$ การที่น้ำมันดีเซลที่มีความหนาแน่นต่ำกว่า 0.81 g/cm^3 จะทำให้เครื่องยนต์มีกำลังลดลง ในขณะที่น้ำมันดีเซลที่มีความหนาแน่นสูงกว่า 0.87 g/cm^3 จะทำให้เกิดปัญหาควันดำได้

2.1.2.10 จุดวาบไฟ (Flash point)

จุดวาบไฟถูกกำหนดขึ้นมาเพื่อความปลอดภัยในการเก็บรักษา การขนส่ง และใช้ในการตรวจสอบกรณีที่มีน้ำมันชนิดอื่นเจือปน ซึ่งจุดวาบไฟของน้ำมันดีเซลอยู่ในช่วง 60-80 องศาเซลเซียส

2.1.2.11 กากถ่าน (Ash)

ปริมาณกากถ่านหากมีมากจะมีแนวโน้มทำให้เกิดเขม่าสะสมในห้องเผาไหม้และไอเสียจะมีวันมาก โดยทั่วไปน้ำมันที่ฉีดเข้าไปในห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ดีเซลจะต้องใช้เวลาเพียงเล็กน้อยในการระเหย และผสมกับอากาศในห้องเผาไหม้ก่อนเกิดการลุกไหม้ได้ด้วยตัวเอง ช่วงเวลานี้เรียกว่า Ignition delay ทำให้ในช่วงนี้มีการสะสมของน้ำมันดีเซลในห้องเผาไหม้ เมื่อเกิดการลุกไหม้จะทำให้เกิดการ

เผาไหม้อย่างรุนแรง ทำให้เกิดการเผาไหม้ที่ไม่มีประสิทธิภาพ ดังนั้นจึงต้องหาวิธีลดช่วง Ignition delay ให้เหลือน้อยที่สุด ซึ่งทำได้โดยการเลือกความดันของหัวฉีดน้ำมันและการออกแบบห้องเผาไหม้ภายในเครื่องยนต์ที่เหมาะสม และสิ่งที่สำคัญที่สุดคือคุณภาพของน้ำมันดีเซลที่นำมาใช้กับเครื่องยนต์ต้องมีคุณภาพที่ดี

2.2 ไบโอดีเซล (Biodiesel)

ไบโอดีเซล หมายถึง เชื้อเพลิงทดแทนประเภทดีเซลสังเคราะห์ได้จากธรรมชาติ สามารถแปลงสภาพผลิตจากทางการเกษตรไม่ว่าจะเป็นน้ำมันจากพืชหรือสัตว์ ดังนั้นไบโอดีเซลจึงเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล [18] เมื่อนำไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลจึงไม่ต้องปรับเปลี่ยนเครื่องยนต์ น้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์เป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทไตรกลีเซอไรด์ (Triglycerides) เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ (เมทานอลหรือเอทานอล) ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) โดยมีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือในกรณีที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กรดซัลฟิวริก จะได้เอสเทอร์ (Ester) และกลีเซอรอล (Glycerol) เป็นผลิตภัณฑ์ เมื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) จะได้ไบโอดีเซลและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ [19] ซึ่งเราจะเรียกชนิดของไบโอดีเซลตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา น้ำมันไบโอดีเซลไม่มีของเสียเหลือทิ้ง แม้แต่กระทั่งขั้นตอนท้ายสุดก็สามารถนำไปใช้เป็นปุ๋ยชีวภาพได้ ด้วยราคาน้ำมันปิโตรเลียมจึงมีราคาที่สูงขึ้น แต่ผลผลิตทางการเกษตรนั้นมนุษย์สามารถสร้างขึ้นมาใหม่ได้อยู่ตลอดและใช้ระยะเวลาไม่ยาวนานนัก ด้วยเทคโนโลยีทางการเกษตรสมัยใหม่ อีกทั้งยังสามารถเพิ่มผลผลิตทางการเกษตรเพื่อตอบสนองความต้องการได้

2.2.1 ข้อดีของการใช้ไบโอดีเซล [20]

1. ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีความสามารถนำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลทั่วไปได้ทันที โดยที่กำลัเครื่องแรงบิด การจุดระเบิด อัตราการกินน้ำมันยังคงเหมือนเดิม และสามารถเลือกได้ว่าจะใช้ไบโอดีเซลร้อยละ 100 เพียงอย่างเดียวหรือจะใช้ผสมกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนต่าง ๆ

2. ไบโอดีเซลจะช่วยยืดอายุการใช้งานของเครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากเป็นน้ำมันมีความหนืดใส ช่วยหล่อลื่นเครื่องยนต์ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซลที่ต้องเติมกำมะถันเพื่อช่วยในการหล่อลื่น แต่กำมะถันจะเป็นตัวก่อมลพิษให้แก่สิ่งแวดล้อม ดังนั้นน้ำมันดีเซลที่ขายในฝรั่งเศสแทนที่จะเติมกำมะถัน เขาจึงเติมไบโอดีเซลลงไปร้อยละ 5 เข้าไปผสมแทนกำมะถัน การขนส่งหรือการให้บริการเติมน้ำมันไบโอดีเซลสามารถทำได้เช่นเดียวกับน้ำมันดีเซลอีกทั้งมีความปลอดภัยที่เหนือกว่า

3. ไบโอดีเซลให้ความปลอดภัยในการขนส่งและการสัมผัสมากกว่าน้ำมันดีเซล เนื่องจากไบโอดีเซลมีจุดติดไฟสูงถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ในขณะที่น้ำมันดีเซลมีจุดติดไฟที่ 70 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ไบโอดีเซลจะติดไฟได้ยากกว่าแล้วยังมีค่าความเป็นพิษต่อน้ำมันดีเซล เนื่องจากสกัดมาจากสารธรรมชาติ ดังนั้นการขนส่งและการสัมผัสน้ำมันไบโอดีเซลจึงมีความปลอดภัยพอเช่นเดียวกับการขนส่งน้ำมันพืช

4. ไบโอดีเซลได้ถูกตรวจพิสูจน์ว่ามีการนำมาใช้กับเครื่องยนต์และรถยนต์เครื่องดีเซลในอเมริกา โดยเฉพาะอย่างยิ่งในยุโรป มากกว่า 20 ปี ไม่ว่าจะเป็นรถยนต์ เรือ หรือเครื่องจักรดีเซลแบบใดก็ใช้น้ำมันไบโอดีเซลได้

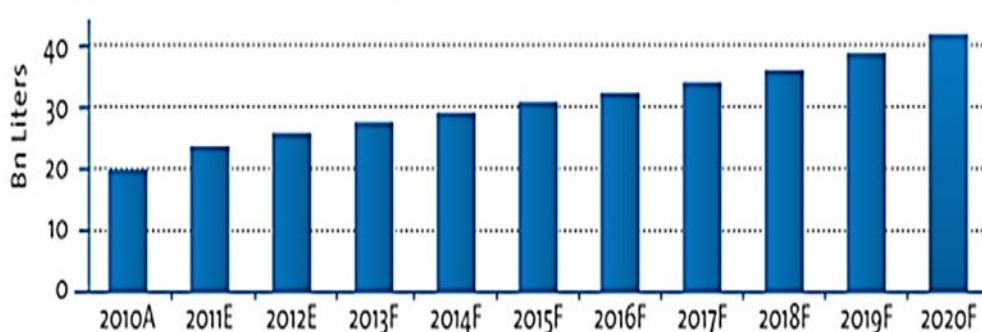
5. ไบโอดีเซลเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงเพียงชนิดเดียวที่ได้รับการรับรองจากสำนักงานคุ้มครองสิ่งแวดล้อมแห่งศูนย์ยานยนต์แห่งชาติสหรัฐอเมริกา (US-EPA) ว่าในไอเสียนั้นมีค่ามลพิษต่ำ มีความปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อมและมนุษย์ โดยผ่านการทดสอบทั้ง Clean Air Act และ Energy Policy Act นอกจากนี้ไอเสียจะมีความเป็นมลพิษต่ำแล้ว กลิ่นของไอเสีย ยังมีกลิ่นที่หอม เหมือนกลิ่นข้าวโพดคั่วหรือมันฝรั่งทอด เนื่องไบโอดีเซลจะช่วยลดมลพิษแล้ว ยังส่งผลให้ลดอัตราเสียงของการเป็นมะเร็งได้ถึงร้อยละ 90

2.2.2 ข้อเสียของการใช้ไบโอดีเซล [20]

ข้อเสียของน้ำมันไบโอดีเซลนอกจากจะมีราคาแพงกว่าน้ำมันดีเซล (เฉพาะในตอนนี) อีกทั้งไบโอดีเซลนั้นมีคุณสมบัติเป็นสารชะล้างที่ดี หากใช้น้ำมันไบโอดีเซลร้อยละ 100 กับเครื่องยนต์ดีเซลในปัจจุบันจะทำให้ชิ้นส่วนท่อต่าง ๆ ที่ทำจากยางธรรมชาติเปื่อยยุ่ยได้ ดังนั้นจึงต้องมีการเปลี่ยนชิ้นส่วนท่ออย่างให้น้ำมันไหลผ่านให้เป็นอย่างสังเคราะห์ สำหรับการใช้น้ำมันไบโอดีเซลแบบผสม เช่น น้ำมันดีเซลร้อยละ 80 ไบโอดีเซลร้อยละ 20 นั้นไม่จำเป็นต้องเปลี่ยนท่ออย่าง เพียงแค่เปลี่ยนไส้กรองน้ำมันหลังจากใช้ครั้งแรกไปได้สักพักเท่านั้น เนื่องจากไบโอดีเซลจะไปชะล้างคราบเขม่าและคราบสกปรกอื่น ๆ ที่เคยติดค้างอยู่ในระบบเครื่องยนต์ หลังจากนั้นก็ใช้ไปตามปกติเหมือนเดิม นอกจากนั้นไบโอดีเซลยังมีการจับตัวเป็นของแข็งที่อุณหภูมิสูงกว่าน้ำมันดีเซล ปลดปล่อยแก๊สไนโตรเจนออกไซด์สูงกว่าน้ำมันดีเซล ชิ้นส่วนจากยางของปั้มน้ำมันจะเสื่อมคุณภาพเร็วกว่าน้ำมันดีเซล อีกทั้งยังให้ค่าพลังงานความร้อนต่ำกว่าน้ำมันดีเซลประมาณร้อยละ 10

เนื่องจากไบโอดีเซลมีข้อดีหลายประการและมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลจึงมีแนวโน้มการนำไบโอดีเซลมาใช้งานเป็นพลังงานทดแทนอย่างต่อเนื่อง ซึ่งยืนยันได้จากข้อมูลการใช้งานของไบโอดีเซลจากปีคริสตศักราช 2010 ถึง 2020 ซึ่งค่าความต้องการทางตลาดของไบโอดีเซลแสดงดังรูปที่ 2.1 เป็นการยืนยันได้ว่าไบโอดีเซลเป็นที่ต้องการนำมาใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นในอนาคต [21]

Global Biodiesel Market Growing (Bn L) – CGAR 8%*



*Source: OECD and FAO Secretariats, Agricultural outlook 2011-2020 & Pike Research Cleantech Market Intelligence

รูปที่ 2.1 แนวโน้มการเติบโตทางการตลาดของของไบโอดีเซล

2.3 คุณสมบัติและข้อมูลจำเพาะของไบโอดีเซล

คุณสมบัติของน้ำมันดีเซลกับไบโอดีเซลมีสมบัติต่าง ๆ ที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นน้ำมันไบโอดีเซลจึงสามารถนำมาใช้แทนน้ำมันดีเซลได้แสดงดังในตารางที่ 2.1 และในการวิเคราะห์คุณภาพของไบโอดีเซลในประเทศไทยได้แสดงสมบัติต่าง ๆ ของไบโอดีเซลแสดงในตารางที่ 2.2 [22]

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM และ EN

คุณสมบัติ	น้ำมันดีเซล	ไบโอดีเซล
มาตรฐาน	ASTM D975	ASTM D6751
องค์ประกอบของสาร	HC ^a (C10-C21)	FAMEE ^b (C12-C22)
ความหนืด ที่อุณหภูมิ 40°C (mm ² /s)	1.9 - 4.1	1.9 - 6.0
ความถ่วงจำเพาะ (g/mL)	0.85	0.88
จุดวาบไฟ (°C)	60 – 80	100 – 170
จุดหมอก (°C)	15 ถึง 5	-3 ถึง 12
จุดไหลเท (°C)	-35 ถึง -15	15 ถึง 16
ปริมาณน้ำ (vol%)	0.05	0.05
คาร์บอน (wt.%)	87	77
ไฮโดรเจน (wt.%)	13	12
ออกซิเจน (wt.%)	0	11
กำมะถัน (wt.%)	0.05	0.05
เลขซีเทน	40 – 55	48 – 60
คุณสมบัติการหล่อลื่น (HFRR ^c , μm)	685	314
BOCLE ^d scuff (g)	3600	>7000

^aHydrocarbons, ^bFatty Acid Methyl Esters, ^cHigh Frequency Reciprocating Rig, ^dBall-on-Cylinder Lubricity Evaluator

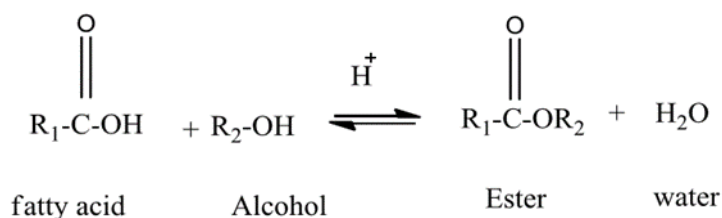
ตารางที่ 2.2 กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552 [23]

ข้อกำหนด	เกณฑ์มาตรฐาน	วิธีทดสอบ
เมทิลเอสเทอร์ (wt.%)	>96.5	EN 14103
ความหนาแน่น ที่อุณหภูมิ 15 °C (kg/m ³)	860-900	ASTM D 1298
ความหนืด ที่อุณหภูมิ 40 °C (cSt)	3.5-5.0	ASTM D445
จุดวาบไฟ (°C)	>120	ASTM D 93
กากถ่าน (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น) (wt.%)	<030	ASTM D 4530
ค่าซีเทน	>51	ASTM D 613
กำมะถัน (wt.%)	<0.0010	ASTM D 2622
เถ้าซิลิเกต (wt.%)	<0.02	ASTM D 874
น้ำ (wt.%)	<0.050	ASTM D 2709
สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด (wt.%)	<0.0024	ASTM D 5452
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง	<หมายเลข 1	ASTM D 130
เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิ 110 °C (h)	>6	EN 14112
ค่าความเป็นกรด, (mg KOH/g)	<0.50	ASTM D 664
ค่าไอโอดีน (g Iodine/100 g)	<120	EN 14111
กรดลิโนเลอิกเมทิลเอสเทอร์, (wt.%)	<12.0	EN 14103
เมทานอล (wt.%)	<0.20	EN 14110
โมนอกลิเซอไรด์ (wt.%)	<0.70	EN 14105
ไดกลิเซอไรด์ (wt.%)	<0.20	EN 14105
ไตรกลิเซอไรด์ (wt.%)	<0.20	EN 14105
กลีเซอรินอิสระ (wt.%)	<0.02	EN 14105
กลีเซอรินทั้งหมด (wt.%)	<0.25	EN 14105
โลหะกลุ่ม I (Na+K), (mg/kg)	<5.0	EN 14108
โลหะกลุ่ม II (Ca+Mg), (mg/kg)	<5.0	EN 14538
ฟอสฟอรัส (wt.%)	<0.0010	ASTM D 4951

2.4 การผลิตไบโอดีเซล

2.4.1 การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification Process)

เอสเทอร์หรือไบโอดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกหรือกรดไขมันกับแอลกอฮอล์ด้วยอัตราส่วนโมลของกรดไขมัน 1 โมล ต่อแอลกอฮอล์ 1 โมล เรียกปฏิกิริยาการเตรียมเอสเทอร์นี้ว่า “ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน” ภายใต้อุณหภูมิสูง โดยมีกรดซัลฟิวริกหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้และมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ ซึ่งในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีข้อเสียก็คือ ต้องใช้แอลกอฮอล์และใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ปริมาณสูง [13]

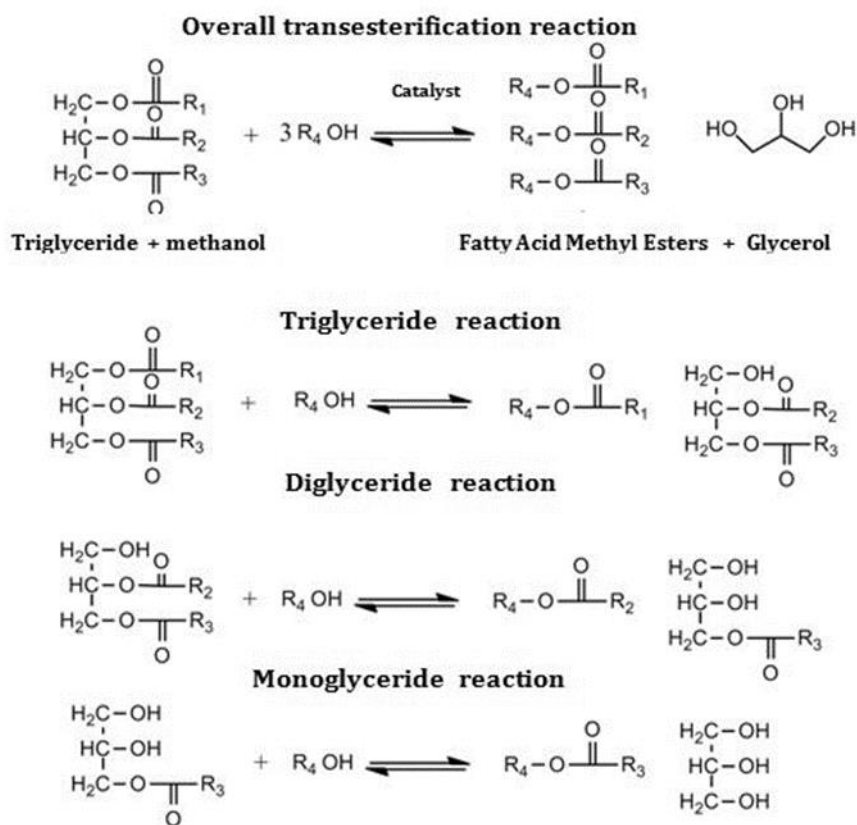


รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

2.4.2 การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification Process)

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นกระบวนการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยการนำเมทานอลเข้าไปทำปฏิกิริยากับกลีเซอไรด์ (โมโน-ได-ไตรกลีเซอไรด์) โดยมีไบโอดีเซลและกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งมีด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [24] ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและใช้เวลาน้อยกว่า แต่ก็มีข้อจำกัดของการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์นั่นก็คือ ปฏิกิริยานี้จะเกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับกลีเซอไรด์เท่านั้น กรดไขมันอิสระ (FFAs) ถือว่าเป็นอุปสรรคสำคัญของการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากกรดไขมันอิสระมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับด่าง ทำให้เกิดสบู่ละลายอยู่ในไบโอดีเซล ดังนั้นถ้าหากใส่ด่างในปริมาณน้อยทำให้ไม่เพียงพอต่อการเข้าทำปฏิกิริยา ค่ากรดไขมันอิสระไม่ควรเกินร้อยละ 3 ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาจะมีกลีเซอรอลหลุดแยกออกมาจากกลีเซอไรด์ด้วย ทำให้ปกคลุมพื้นที่การเกิดปฏิกิริยา จากงานวิจัยต่าง ๆ พบว่าการทำปฏิกิริยารอบแรกจะเกิดเมทิลเอสเทอร์ได้ประมาณร้อยละ 90 เท่านั้น ที่เหลืออีกร้อยละ 6.5 ตามมาตรฐานจะต้องทำปฏิกิริยารอบสอง แต่ปฏิกิริยารอบสองนั้นไม่สามารถเกิดขึ้นสมบูรณ์ได้ ถ้าหากสบู่ที่ละลายอยู่ในเอสเทอร์นั้นยังเป็นอุปสรรคของการเข้าถึงกลีเซอไรด์ที่เหลืออยู่

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันหรือแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) เป็นปฏิกิริยาเปลี่ยนโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์เป็นเอสเทอร์ตัวใหม่ หรือโมโนแอลคิลเอสเทอร์ (Mono-alkyl ester) และกลีเซอรอล โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็ก แสดงปฏิกิริยาเคมีดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

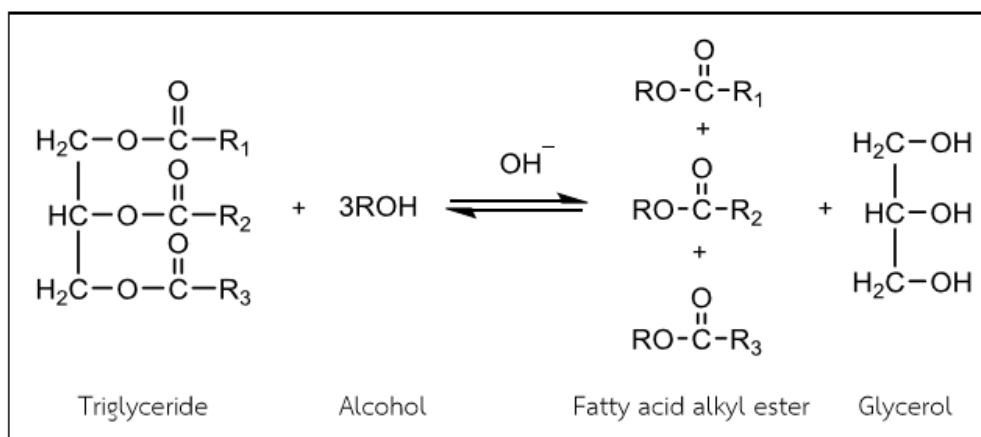
2.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

การผลิตไบโอดีเซลมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์อยู่หลายวิธี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มักจะเป็นสารเคมีที่มีสมบัติเป็น กรด ด่าง หรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาจากสิ่งมีชีวิต เช่น เอนไซม์จากพืช รา แบคทีเรียหรือสัตว์ต่าง ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างเมื่อนำไปสังเคราะห์ไบโอดีเซลจะมีประสิทธิภาพมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เนื่องจากทำให้เกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูง ใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ที่ไม่มาก อีกทั้งยังใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลในการสังเคราะห์ต่ำ นอกจากนี้ยังส่งผลให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้สูงกว่าการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างจะเป็นสาเหตุให้เกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันกับกรดไขมันอิสระซึ่งอยู่ในน้ำมันพืช

หรือไตรกลีเซอไรด์ทำให้เกิดสบู่เป็นผลิตภัณฑ์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าวัตถุดิบที่นำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลมีค่าความเป็นกรดไขมันอิสระสูง จึงควรใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

2.4.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง (Base catalyst)

การสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ซึ่งโดยทั่วไปมักจะใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [4] วิธีนี้จะมีข้อเสียคือ น้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจะต้องมีลักษณะที่เหมาะสมโดยต้องมีปริมาณกรดไขมันอิสระที่น้อย เนื่องจากกรดไขมันอิสระจะเข้าไปเกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันกับด่างเกิดเป็นสบู่ ซึ่งการเกิดสบู่ทำให้สังเคราะห์ไบโอดีเซลในปริมาณที่ลดลง เนื่องจากต้องผ่านกระบวนการล้างไบโอดีเซลที่มากขึ้น ในระบบการสังเคราะห์ไบโอดีเซลควรมีน้ำปนอยู่ในปริมาณที่น้อย เนื่องจากน้ำเป็นสาเหตุในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) กับแอลคิลเอสเทอร์ ทำให้เกิดเป็นกรดไขมันอิสระส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันจากกรดไขมันอิสระขึ้นได้ โดยปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างโดยทั่วไปจะสามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม ดังนี้คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดต่าง (Homogenous base catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดต่างมีอยู่หลายชนิดสำหรับการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และ โพแทสเซียมเมทอกไซด์ [25]

โซเดียมไฮดรอกไซด์ การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะดีกว่าการใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากทำให้เกิดสบู่ในปริมาณที่น้อยและสามารถแยกกลีเซอรอลออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายและส่งผลให้มีต้นทุนในการผลิตต่ำ

โซเดียมเมทอกไซด์ การใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพสูงกว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนของ CH_3O^- และ Na^+ และไม่ทำให้เกิดเป็นน้ำเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าใช้ในปริมาณที่น้อยกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ประมาณร้อยละ 50 แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ยังไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากมีต้นทุนในการผลิตที่สูง

โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างที่ใช้กันอย่างแพร่หลายใน กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มีนักวิจัยได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีประสิทธิภาพสูงกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ และยังมีกรายงานอีกว่าสามารถแยกกลีเซอรอลออกจากไบโอดีเซลได้ง่ายกว่าเมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

โพแทสเซียมเมทอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างที่สามารถใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ แต่ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันน้อยในกลุ่มของนักวิจัย

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ชนิดต่าง (Heterogeneous base catalyst)

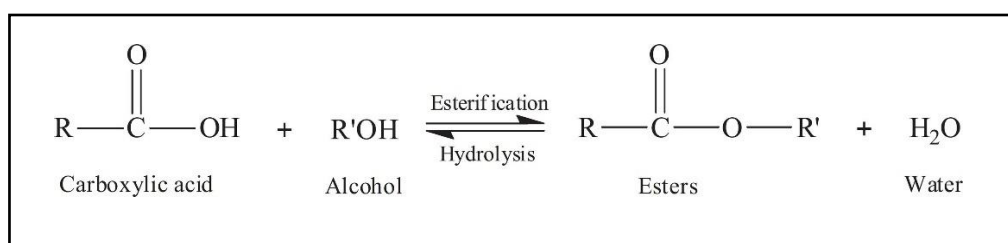
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ชนิดต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้น แต่มีประสิทธิผลสูงตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เนื่องจากสามารถนำกลับมาใช้งานใหม่ได้หลายครั้ง ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ชนิดต่างมักจะเป็ของแข็งสามารถแยกออกได้โดยการกรองและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งที่นิยมใช้ในกลุ่มนี้นี้ได้แก่ ออกไซด์ของโลหะแอลครไล, ซีโอไลท์, $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, BaO, SRO, CaO, และ MgO เป็นต้น

2.4.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Acid catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรดในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล เป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยปราศจากการเกิดสบู่ ซึ่งเป็นการลดปัญหาการล้างไบโอดีเซลและรักษาปริมาณไบโอดีเซลวิธีหนึ่ง อีกทั้งยังไม่จำเป็นต้องใช้น้ำร้อนล้างไบโอดีเซลเหมือนการใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

แต่ข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดคือ จะต้องใช้แอลกอฮอล์ในปริมาณมากในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล ใช้อุณหภูมิสูง และยังมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซลที่ช้า นอกจากนี้การใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดยังมีผลต่อการกักกรองของอุปกรณ์ รวมถึงส่งผลต่อปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อม [25] ตัวเร่งปฏิกิริยากรดทั้งแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์สามารถนำมาใช้ได้ทั้งสองปฏิกิริยาทั้งกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดที่นิยมใช้คือ กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริก และกรดซัลโฟนิก โดยทั่วไปแล้วกรดไขมันอิสระของน้ำมันพืชที่ใช้สำหรับรับประทานจะมีค่าต่ำ การจะนำน้ำมันเหล่านี้มาผลิตเป็นไบโอดีเซลนอกจากจะมีค่าใช้จ่ายสูงแล้วยังจะส่งผลต่ออัตราส่วนการบริโภคน้ำมันพืชชนิดนั้น ๆ ดังนั้นทางเลือกที่สำคัญคือการนำน้ำมันที่ใช้แล้วหรือน้ำมันที่ไม่ได้ใช้ในการบริโภคมาเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตไบโอดีเซลแทน แต่กรดไขมันอิสระของน้ำมันดังกล่าวส่วนใหญ่จะมีค่าสูง ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดจึงเหมาะสมสำหรับสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้วัตถุดิบประเภทนี้ โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะใช้สำหรับกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบ 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกน้ำมันจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรดของผลิตภัณฑ์จะลดลงเมื่อทำปฏิกิริยากับเมทานอลอีกครั้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างปรับสภาพเบื้องต้นของน้ำมันซึ่งจะสามารถลดกรดไขมันอิสระลงได้ประมาณครึ่งหนึ่ง ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนต่อไปก็คือการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอีกครั้งหนึ่ง โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นสำหรับวัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงจึงแนะนำให้ใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบ 2 ขั้นตอน ข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดคือ ใช้เวลานานมากในการทำปฏิกิริยาและการมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมกับไบโอดีเซล นอกจากนี้ยังส่งผลให้แอลคิลเอสเทอร์เปลี่ยนไปเป็นกรดไขมันอิสระได้อีกครั้งเนื่องจากการผันกลับของปฏิกิริยา การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่เหมาะกับการผลิตในระดับอุตสาหกรรมเพราะความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสร้างความสึกกร่อนต่ออุปกรณ์ต่าง ๆ ได้มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง [26]



รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะสามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม ดังนี้คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรด (Homogenous acid catalyst) Di Serio และคณะ [25] ได้ลดค่าความเป็นกรดของวัตถุดิบที่นำมาผลิตเป็นไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบ 2 ขั้นตอนในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยในขั้นตอนแรกจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ละลายในเมทานอล สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งจะทำให้ค่าความเป็นกรดลดลงและหลังจากนั้นก็ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่างอีกครั้ง ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะมีราคาถูกกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่เป็นด่าง แต่การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยามากกว่า นอกจากนี้ยังต้องใช้อุปกรณ์ที่มีคุณสมบัติพิเศษจึงทำให้มีต้นทุนในการผลิตสูงขึ้นด้วย

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดกรด (Heterogeneous acid catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความต้องการมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรด เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ละลายในเมทานอลและในน้ำมันที่นำมาเป็นสารตั้งต้น ซึ่งสามารถแยกออกได้ง่ายโดยการกรองและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนิยมใช้สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ กรดซัลฟิวริกในเมทานอล (Methanolic sulfuric acid) เฟอร์ริกซัลเฟต (Ferric sulfate) กรดซัลโฟนิก (Sulfonic acid) และไฮโดรเจนคลอไรด์ในเมทานอล (Methanolic hydrogen chloride) ซึ่งถ้าเป็นการเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดบรอนสเตด (Bronsted acid) เช่น กรดซัลโฟนิกหรือกรดซัลฟิวริกจะทำให้ได้แอลคิลเอสเทอร์ที่มีปริมาณมาก แต่เนื่องจากปฏิกิริยาจะดำเนินไปอย่างช้า ๆ อาจจะต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ การใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไปจะช่วยให้เกิดแอลคิลเอสเทอร์ในปริมาณมากขึ้น แต่มีข้อเสียคือกระบวนการดั่งกลีเซอรอลจะยากขึ้นด้วย ดังนั้นการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้เวลาในการผลิตไบโอดีเซลนานกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดด่างและต้องใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ในอัตราส่วนที่สูงกว่านั่นเอง [27]

2.4.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์สามารถใช้เอนไซม์ที่มาจากพืช รา แบคทีเรียหรือสัตว์ต่าง ๆ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ได้ การใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีข้อดีคือ การสังเคราะห์ไบโอดีเซลสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิห้องและปฏิกิริยาจะเกิดในภาวะที่ไม่รุนแรง ทำให้และไม่สิ้นเปลืองพลังงานเหมือนกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างหรือกรด อีกทั้งการใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังทำให้ไม่เกิดสบู่ และไม่มีปัญหาสำหรับการทำไบโอดีเซลให้

บริสุทธิ์ สามารถล้างไปโอติเซลได้ง่ายอีกทั้งยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่ได้นอกจากนี้การใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถนำมาใช้กับวัตถุดิบที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูง และมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ (%Conversion) สูงถึงร้อยละ 90 แต่ปัญหาสำคัญของการใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ มีค่าใช้จ่ายที่สูง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ราคาแพงและใช้เวลานานในการทำปฏิกิริยาที่นาน จึงไม่เหมาะสมกับการผลิตในระดับอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ อีกทั้งยังมีการเติมสารบางชนิดเข้าไปในกระบวนการผลิตซึ่งอาจเข้าไปขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ หรืออาจจะส่งผลให้เอนไซม์เสียสภาพไป เช่น เมทานอลจะไปขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ไลเปส ถ้าใช้ในปริมาณที่มากเกินไป เอนไซม์ที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันคือ เอนไซม์ไลเปสเป็นเอนไซม์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการต่าง ๆ เช่น ไฮโดรไลซิสของกลีเซอรอล แอลกอฮอล์ไลซิส และแอซิดไลซิส (Acidolysis) นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันและเอสเทอร์ริฟิเคชันได้อีกด้วย ส่วนปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการทำงานของเอนไซม์ไลเปสในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ได้แก่ อุณหภูมิ ค่า pH ชนิดของเอนไซม์ ปริมาณน้ำ และตัวทำละลายที่ใช้ เป็นต้น [28-30]

2.5 ไคติน-ไคโทซาน

ไคตินและไคโทซานเป็นวัสดุชีวภาพเกิดในธรรมชาติจัดอยู่ในกลุ่มคาร์โบไฮเดรตผสมที่ประกอบด้วยอนุพันธ์ของน้ำตาลกลูโคสที่มีธาตุไนโตรเจนติดอยู่ ทำให้มีคุณสมบัติที่โดดเด่นและหลากหลาย มีประสิทธิภาพสูงในปฏิกิริยาทางชีวภาพ อีกทั้งยังย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ดังนั้นจึงเป็นสารที่มีความปลอดภัยในการใช้กับมนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อม ไคตินและไคโทซานมีลักษณะพิเศษในการนำมาใช้ดูดซับและจับตะกอนต่าง ๆ ในสารละลาย อีกทั้งสามารถนำสารกลับมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งเป็นการหมุนเวียนตามระบบธรรมชาติ [31]

โครงสร้างทางเคมีของสารไคตินคล้ายคลึงกับเซลลูโลส คือ เป็นเส้นใยที่ยาว ไคตินที่เกิดในธรรมชาติมีโครงสร้างของผลึกที่แข็งแรงมีการจัดตัวของรูปแบบของผลึกเป็น 3 ลักษณะได้แก่ แอลฟาไคติน บีต้าไคติน และแกมมาไคติน ไคตินที่เกิดในเปลือกกุ้งและปูส่วนใหญ่อยู่ในรูปแอลฟาไคติน ส่วนไคตินที่อยู่ในปลาหมึกพบว่าส่วนใหญ่เป็นบีต้าไคติน การจัดเรียงตัวของโครงสร้างตามธรรมชาติพบว่าแอลฟาไคตินมีคุณลักษณะของเสถียรภาพทางเคมีสูงกว่าบีต้าไคติน ดังนั้นจึงมีโอกาที่บีต้าไคตินสามารถจะเปลี่ยนแปลงรูปแบบไปเป็นแอลฟาไคตินได้ในสารละลายของกรดแก่ เช่น กรดไฮโดรคลอริก เป็นต้น ส่วนแกมมาไคตินเป็นโครงสร้างผสมระหว่างแอลฟาและบีต้าไคติน [32]

ไคตินเป็นพอลิเมอร์ที่มีสายยาวเกิดขึ้นได้เองโดยธรรมชาติมีชื่อว่า N-acetyl glucosamine ไคตินเป็นสารที่ละลายยากหรือไม่ค่อยละลาย ส่วนไคโทซานเป็นพอลิเมอร์ของหน่วยย่อยที่มีชื่อว่า

Glucosamine มากกว่าร้อยละ 60 ขึ้นไป ในธรรมชาติย่อมมีไคตินและไคโตซานประกอบอยู่ในพอลิเมอร์ที่เป็นสายยาวในสัดส่วนต่าง ๆ กัน ถ้ามีปริมาณของ Glucosamine น้อยกว่าร้อยละ 40 ลงมา พอลิเมอร์นั้นจะละลายได้ในกรดอินทรีย์ต่าง ๆ ซึ่งหมายถึงมีปริมาณไคโตซานมากกว่าร้อยละ 60 ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีทำให้ไคตินเปลี่ยนไปเป็นไคโตซานก็คือ การลดลงของหมู่อะซีทิลหรือเรียกว่า ดีอะเซทิลเลชัน (Deacetylation) ขณะที่มีการลดลงของหน่วยย่อย N-acetyl glucosamine ย่อมเป็นการเพิ่มขึ้นของ Glucosamine ในปริมาณที่เท่ากัน ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงไคตินให้เป็นไคโตซานนั่นเอง การจัดระดับของการ Deacetylation มีค่าร้อยละหรือเรียกว่า Percent Deacetylation (%DD) กล่าวคือ เมื่อในพอลิเมอร์มีค่า %DD เกินกว่าร้อยละ 60 ขึ้นไป ของการกระจายไคโตซานในกรดอินทรีย์มากขึ้น การเพิ่มของหมู่อะมิโนของในส่วนของ Glucosamine มากขึ้นทำให้มีความสามารถในการรับโปรตรอนเพิ่มขึ้น จึงเป็นผลให้การละลายเกิดได้มากเพราะมีสมบัติของประจุบวกเพิ่มขึ้น ทำให้ไคโตซานสามารถละลายได้ดีในกรดต่าง ๆ เช่น กรดแอสติก กรดแลคติก และกรดอินทรีย์อื่น ๆ [33, 34]

ปริมาณดีอะเซทิลเลชัน (Degree of deacetylation) เป็นตัวบ่งชี้ความเป็นไคตินและไคโตซาน เนื่องจากไคตินและไคโตซานเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างสองโมโนเมอร์ของ N-acetyl-D-glucosamine และ D-glucosamine ถ้าสัดส่วนที่อยู่ร่วมกันของโมโนเมอร์ตัวแรกมากกว่า คือ มีค่าปริมาณดีอะเซทิลเลชันต่ำ จะแสดงสมบัติเด่นของไคติน แต่ถ้าสัดส่วนของโมโนเมอร์ที่สองมากกว่าคือ มีค่าปริมาณดีอะเซทิลเลชันสูงจะแสดงสมบัติเด่นของไคโตซาน เมื่อไคโตซานที่มีปริมาณดีอะเซทิลเลชันสูงจะประกอบด้วยหมู่อะมิโนจำนวนมาก ดังนั้นความสามารถในการซึมผ่านของน้ำก็จะสูงไปด้วย [35, 36]

โดยธรรมชาติแล้ว ไคโตซานจะไม่ละลายน้ำเช่นเดียวกับเปลือกกุ้ง กระดองปู หรือเปลือกไม้ทั่วไป แต่ไคโตซานจะละลายได้ดีเมื่อใช้กรดอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย สารละลายของไคโตซานจะมีความข้นเหนียวแต่ใสคล้ายวุ้นหรือพลาสติกใส ยืดหยุ่นได้เล็กน้อย จึงมีคุณสมบัติที่พร้อมจะทำให้เป็นรูปแบบต่าง ๆ ได้ง่าย โดยเฉพาะถ้าต้องการทำเป็นแผ่นหรือเยื่อบาง ๆ เป็นเจล รูปร่างเป็นเม็ด เกล็ด เส้นใย สารเคลือบและคอลลอยด์ เป็นต้น นอกจากนี้ไคโตซานยังย่อยสลายตามธรรมชาติ จึงไม่เกิดผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต เมื่อกินเข้าไปและไม่มีผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อเติมลงไปหรือนำไปใช้เพื่อการเกษตร

ไคโตซานเป็นสารธรรมชาติมีคุณสมบัติที่โดดเด่นทางเคมี เพราะเป็นสารที่มีประจุบวกสูงมีโครงสร้างเหมือนตาข่ายหรือคล้ายฟองน้ำที่มีช่องว่างเล็ก ๆ จึงสามารถดูดซับน้ำและสะท้อนรังสียูวีจากแสงแดดได้อีกทั้งยังมีฤทธิ์ในการยับยั้งเชื้อราและแบคทีเรีย เนื่องจากคุณสมบัติที่มากมายเหล่านี้ทำให้ไคโตซานเป็นที่ต้องการในหลายวงการ [37]

ปัจจุบันการผลิตสารโคตินและโคโทซานจากเปลือกกุ้งทำโดยการใช้สารเคมีได้แก่ ต่าง และกรด โดยมีหลักการที่สำคัญ [38] คือ

1. กระบวนการกำจัดโปรตีน (Deproteination) กระบวนการนี้ทำได้โดยการทำปฏิกิริยากับต่าง ซึ่งส่วนใหญ่ใช้โซดาไฟหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการนี้ โปรตีนส่วนใหญ่จะถูกกำจัดออกไปจากวัตถุดิบพร้อมกันนี้บางส่วนของไขมัน การพิจารณาใช้กระบวนการนี้จะขึ้นอยู่กับประเภทของวัตถุดิบที่จะนำมาใช้

2. กระบวนการกำจัดเกลือแร่ (Deminerlization) โดยการนำวัตถุดิบที่ผ่านกระบวนการกำจัดโปรตีนมาแล้ว มาทำปฏิกิริยากับกรดซึ่งส่วนมากใช้กรดไฮโดรคลอริก ทำให้เกลือแร่ส่วนใหญ่ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต ถูกกำจัดออกไปโดยเปลี่ยนไปเป็นแก๊ส

3. กระบวนการกำจัดหรือลดหมู่อะซิetyl (Deacetylation) เป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ใช้ในการกำจัดหรือลดหมู่อะซิetyl (CH_3CO) ที่มีอยู่บนโมเลกุลของโคตินเพื่อให้เกิดเป็นโคโทซาน ซึ่งเป็นการเพิ่มขึ้นของหมู่เอมิโน ($-\text{NH}_2$) บนโมเลกุล ซึ่งหมู่เอมิโนนี้มีความสามารถในการรับโปรตอนจากสารละลายซึ่งช่วยให้การละลายดีขึ้น เพราะมีสมบัติเป็นประจุบวก (Cation) โดยส่วนใหญ่เมื่อปริมาณของหมู่อะซิetylถูกกำจัดไปมากกว่าร้อยละ 60 ขึ้นไป โคโทซานที่ได้สามารถละลายได้ในกรดอินทรีย์หลายชนิด การลดหมู่อะซิetylทำได้โดยใช้ต่างที่เข้มข้นสูงตั้งแต่ร้อยละ 40 ขึ้นไป ดังนั้นปัจจัยที่สำคัญในการพิจารณาสารโคโทซานก็คือค่าระดับการกำจัดหมู่อะซิetyl

2.5.1 น้ำหนักโมเลกุลของโคโทซาน

น้ำหนักโมเลกุลของโคโทซานมีความสำคัญและมีต่อประสิทธิภาพในการดัดแปรโคโทซานให้เป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ น้ำหนักโมเลกุลส่งผลต่อความหนืด สมบัติเชิงกล และการขึ้นรูปของโคโทซาน ผลิตภัณฑ์ของโคโทซานที่นิยมนำไปใช้งานคือ สารลดการจับตัวกันของเลือด สารจับสารพิษ สารนำส่งยา และผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลส่งผลต่อการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ทั้งสิ้น อีกทั้งการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดจะใช้โคโทซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกันออกไป ตัวอย่างเช่น โคโทซานที่มีน้ำหนักโมเลกุล 9,300 จะไปขัดขวางการเจริญเติบโตของ อีโคไล (E coli) แต่โคโทซานที่มีน้ำหนักโมเลกุล 2,200 สามารถให้ทำให้อีโคไลมีการเจริญเติบโตได้ดี ดังนั้นน้ำหนักของโมเลกุลโคโทซานจึงส่งผลต่อประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ ซึ่งการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของโคโทซานถูกควบคุมโดยโซเดียมไนเตรต โดยโซเดียมไนเตรตนี้จะเป็นตัวตัดสายโซ่โมเลกุลของโคโทซาน ทำให้มีขนาดโมเลกุลเล็กลง [39, 40]

2.6 กรดโอเลอิก (Oleic acid)

กรดโอเลอิกมีชื่อทางเคมีว่า Octadecenoic acid เป็นกรดไขมันประเภทกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid) ที่มีจำนวนคาร์บอน 18 อะตอม มีพันธะคู่ 1 คู่ ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 9 จัดเป็น Monounsaturated fatty acid กรดโอเลอิกมีสูตรทางเคมีคือ $C_{18}H_{34}O_2$ เนื่องจากมีตำแหน่งพันธะคู่ 1 ตำแหน่งในโครงสร้างเคมี ดังนั้นรูปร่างของของโมเลกุลกรดโอเลอิกจึงไม่ได้เป็นเส้นตรงและจะมีลักษณะหักมุมที่ตำแหน่งพันธะคู่ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 กรดโอเลอิกเป็นกรดไขมันที่ได้มาจากธรรมชาติทั้งในน้ำมันสัตว์และน้ำมันพืช ลักษณะของน้ำมันจะไม่มีสีแต่ในเชิงการค้าอาจจะเป็นสีเหลือง กรดโอเลอิกเป็นกรดไขมันที่ร่างกายสามารถสร้างได้เอง แม้กระทั่งรับประทานเข้าไปมากก็ไม่ทำให้เกิดโรคหัวใจอีก ทั้งมีแนวโน้มที่จะช่วยลดไขมันในเลือดด้วย [43]



รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของกรดโอเลอิก

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 2008 Lou และคณะ [44] ได้ทำการศึกษาผลของการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว โดยมีคาร์โบไฮเดรตชนิดต่าง ๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดคาร์โบไฮเดรตที่นำมาเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ กลูโคส ซูโครส เซลลูโลส และแป้ง โดยผ่านกระบวนการซัลโฟเนชันเพื่อที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล ซึ่งแป้งที่ผ่านการซัลโฟเนชันสามารถให้ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตถึงร้อยละ 92 หลังจากถูกสังเคราะห์ภายใต้ระยะเวลา 8 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

ในปี 2010 Juan และคณะ [2] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยใช้กรดซัลโฟนิกดัดแปรวัสดุเมโซสตรักเจอร์ (Mesostructure) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไบโอดีเซลถูกสังเคราะห์ภายใต้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับเมทานอล

หลังจากการสังเคราะห์ไบโอดีเซลพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรตัวสูง สามารถให้ปริมาณผลผลิต (%Yield) ของไบโอดีเซลได้สูงถึงร้อยละ 95 ภายใต้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 20:1 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 6 โดยน้ำหนักของน้ำมัน ที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 140 องศาเซลเซียส

ในปี 2010 Shu และคณะ [1] ได้ทำการศึกษาและสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากน้ำมันพืชที่ผ่านการใช้งานมาแล้วหลายครั้ง โดยมีคาร์บอนจากน้ำมันพืชที่ผ่านการซัลโฟเนชันแล้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 80.5 ถึง 94.8 โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 16.8 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนักของน้ำมัน ภายใต้การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 4.5 ชั่วโมง

ในปี 2012 Win Win Mar และคณะ [45] ได้ทำการตรวจสอบและสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์จากคาร์บอนเพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซล ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเป็นคาร์บอนซึ่งได้จากวุ้นเส้นถั่วเขียวโดยผ่านกระบวนการซัลโฟเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความเป็นกรดอยู่ที่ 1.53 มิลลิโมลต่อกรัม มีพื้นที่ผิวอยู่ที่ 1-18 m²/g ด้วยเทคนิค BET ไบโอดีเซลถูกสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ได้ปริมาณ %Yield ของไบโอดีเซลสูงถึงร้อยละ 80 ใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 10:1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก ภายใต้การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน ที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง

ในปี 2001 Lin และคณะ [46] ได้ทำการศึกษาการซัลโฟเนชันไคโทซานด้วยวิธีต่าง ๆ ต่อผลของการป้องกันการจับตัวของเลือดและการกระตุ้นการทำงานของเกร็ดเลือด เมมเบรนไคโทซานถูกซัลโฟเนชันด้วยซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ไพริดีนคอมเพล็กซ์ (Sulfur trioxide pyridine complex) โดยมีน้ำ (SO₃/H₂O) และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (SO₃/DMF) เป็นตัวกลาง การซัลโฟเนชันเมมเบรนไคโทซานให้ประสิทธิภาพที่ดีภายใต้สภาวะความเป็นกรด การซัลโฟเนชันบนพื้นผิวของเมมเบรนไคโทซานจะเข้าไปทำปฏิกิริยาในหมู่ฟังก์ชันอะมิโน (-NH₂) และหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) หลังจากทำการซัลโฟเนชันไคโทซานมีอะตอมกำมะถันเพิ่มขึ้นสูงถึงร้อยละ 1.05

ในปี 2005 Vikhoreva และคณะ [47] ได้ทำการสังเคราะห์ซัลโฟเนตไคโทซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยมีโอเลียม (Oleum) เป็นสารที่ทำการซัลโฟเนชันและมีไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นตัวกลาง ไคโทซานที่นำมาใช้น้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 10,000-50,000 กรัม/โมล หลังจากการซัลโฟเนชันไคโทซานมีอะตอมกำมะถันสูงถึงร้อยละ 15.9 ซัลโฟเนตไคโทซานถูกนำไปเปรียบเทียบกับคุณสมบัติกับเฮพาริน (Heparin) ซึ่งเป็นสารที่ป้องกันการจับตัวกันของเลือด พบว่ามีคุณสมบัติใกล้เคียงกัน

ในปี 2005 Je และคณะ [48] ได้ทำการศึกษาการซัลโฟเนชันไคโทซานที่มีค่า %DD ที่แตกต่างกันคือ ร้อยละ 50 ร้อยละ 70 และร้อยละ 90 ตามลำดับ โดยวัดจากการค่าการยับยั้งการซัลโฟเนชันด้วยพรอลินเอนโดเพปติเดส (Prolyl endopeptidase) พบว่าไคโทซานที่มีค่าการกำจัด

หมู่อะซิทธิลร้อยละ 50 ให้ค่าการซัลโฟเนได้ต่ำที่สุด หรือมีค่าการยับยั้งการซัลโฟเนชั้นสูงที่สุด เป็นการยืนยันได้ว่าโคโทซานที่มีอะซิทธิลในปริมาณมากๆ จะสามารถทำการซัลโฟเนชั้นได้มาก

ในปี 2014 Igberase และคณะ [49] ได้ทำการศึกษาการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออน โดยทำการกราฟพอลิอะนิลีน (Polyaniline) บนเม็ดปิดโคโทซานเพื่อผลิตเป็นวัสดุดูดซับโลหะคอปเปอร์ (II) ไอออน โคโทซานถูกทำให้เป็นสารละลายด้วยกรดอะซิติกและถูกขึ้นรูปเป็นเม็ดปิดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ จากนั้นก็นำไปกราฟกับพอลิอะนิลีนเพื่อเป็นตัวดูดซับโลหะพบว่าที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียสสามารถดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออน ได้สูงถึง 52.6 mg/g

ในปี 2016 Saber-Samandary และคณะ [50] ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพโยกย้ายตะกั่ว (II) ไอออนและเมทิลีนบลูออกจากสารละลายโดยใช้เม็ดปิดโคโทซาน/Fe-hydroxyapatite โคโทซานถูกเตรียมให้เป็นเม็ดปิดโดยนำไปละลายด้วยกรดอะซิติกเข้มข้นร้อยละ 2 ปริมาตรต่อปริมาตร ร่วมกับผง Fe-hydroxyapatite สารละลายผสมถูกนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดปิดด้วยการหยดสารละลายผสมลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์



บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ผงไคโทซาน, น้ำหลักโมเลกุล 500,000 กรัม/โมล, 94%DD, Seafresh Industry Public Co., LTD., Thailand
2. ซัลเฟอร์ไทรออกไซด์ไพริดีนคอมเพล็กซ์, Merck., Germany
3. ไดมethylฟอร์มมาไมด์, RCI Labscan., Germany
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์, Merck., Germany
5. กรดอะซิติก, Merck., Germany
6. เมทิลแอลกอฮอล์, Merck., Germany
7. กรดโอเลอิก, Aldrich., USA
8. แอมเบอร์ลิสต์-15, Aldrich., USA
9. เฮกเซน, Lab-Scan., Germany
10. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
11. โซเดียมซัลเฟต, Merck., Germany
12. คลอโรฟอร์ม-D, Merck., Germany
13. กรดซัลฟิวริก 95-97%, Emsure, Germany

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง

1. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR) ความยาวคลื่น 400 – 4000 cm^{-1} โดยการบดผสมตัวอย่างกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ยี่ห้อ Perkin รุ่น Frontier

2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น JSM-6400 ยี่ห้อ JEOL
3. เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) ติดตั้งบนกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-6400 ยี่ห้อ JEOL
4. เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงมวลเนื่องจากความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) ด้วยอุณหภูมิ 25 – 650 องศาเซลเซียส ที่อัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น DTA7
5. เครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (^1H NMR Spectrometer) ยี่ห้อ Varian รุ่น Mercury (400MHz)
6. เครื่องชั่งน้ำหนัก ทศนิยม 2 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น ML1502E
7. เครื่องชั่งน้ำหนัก ทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น AL204
8. กล้องดิจิตอล ยี่ห้อฟูจิ รุ่น X-A2

3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. เทอร์โมมิเตอร์
2. ชุดควบแน่น
3. เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน
4. เครื่องแก้ว ประกอบด้วย ปีกเกอร์, ขวดก้นกลม, กรวยแยก, กระจบอกลง, กรวยแก้ว, ปิเปต, บิวเรต และขวดสำหรับใส่ตัวอย่าง
5. กระจบอกลง เบอร์ 1

3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นแรกนำผงโคโทซาน 6 กรัม ผสมกับกรดอะซิติกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ปริมาณ 150 มิลลิลิตร และน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 150 มิลลิลิตร จากนั้นทำการกวนของเหลวชนิดโคโทซานทิ้งไว้ข้ามคืนและขึ้นรูปเป็นเม็ดปิดโคโทซานด้วยการหยดของเหลวชนิดโคโทซานลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 2 โดยกรัมต่อปริมาตรเสร็จแล้วทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง และล้างเม็ดปิดโคโทซานด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลาง หลังจากทีล้างเม็ดปิดโคโทซานด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลางแล้ว นำเม็ดปิดโคโทซานมาทำการซัลโฟเนชันด้วยซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ไพริดีนคอมเพล็กซ์ 6 กรัม ในตัวกลางไดเมทิลฟอร์มาไมด์ 200 มิลลิลิตร

ภายใต้ระยะเวลา 3, 6, 12, 24, และ 48 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 และ 80 องศาเซลเซียส เสร็จแล้วล้างเม็ดปิดโคโทซานที่ผ่านการซัลโฟเนชันด้วยเมทิลแอลกอฮอล์จนเป็นกลางและตากเม็ดปิดให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

3.4 การตรวจสอบสมบัติและคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 การหาค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ค่าความเป็นกรดของเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานถูกตรวจสอบด้วยการไทเทรต โดยขั้นแรกนำเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานหนัก 0.05 กรัม ใส่ลงในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ความเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาณ 15 มิลลิลิตร จากนั้นหยดอินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาลีนลงไป 3 หยด และไทเทรตหาค่าความเป็นกรดด้วยโซเดียมคลอไรด์ (NaOH) ความเข้มข้น 0.02 โมลาร์ จนสารละลายเปลี่ยนไปเป็นสีชมพู จากนั้นก็นำค่าปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำให้สารละลายเปลี่ยนสีไปคำนวณหาค่าความเป็นกรดตามสมการที่ 3.1 [51]

$$C(H^+) = \frac{c(OH^-) \times \Delta V}{m} \quad (3.1)$$

$C(H^+)$ = ค่าความเป็นกรด (Acidity)

$C(OH^-)$ = ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์

ΔV = ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์

M = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.2 การตรวจสอบและวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

สัณฐานวิทยาของเม็ดปิดโคโทซานและเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานถูกตรวจสอบด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป สามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้ ชิ้นงานจะถูกนำไปอบภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 24 ชั่วโมง เสร็จแล้วชิ้นงานจะถูกนำไปเคลือบด้วยทองเพื่อทำให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านได้ดียิ่งขึ้น

3.4.3 การตรวจสอบและวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

หมู่ฟังก์ชันของเม็ดบีดซัลโฟเนตโคโทซานถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR ตัวอย่างถูกเตรียมโดยการนำเม็ดบีดซัลโฟเนตโคโทซานไปบดผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ในอัตราส่วน 1:100 จากนั้นก็นำไปเข้าเครื่องอัดความดันและนำไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยรังสีอินฟราเรดภายใต้เวปนัมเบอร์ $400-4000\text{ cm}^{-1}$

3.4.4 การตรวจสอบและวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ธาตุของเม็ดบีดซัลโฟเนตโคโทซานถูกวิเคราะห์โดยผ่านรังสีเอกซเรย์ (X-ray) ด้วยเทคนิค EDS ผลของการตรวจสอบจะแสดงถึงคาร์บอนอะตอมที่อยู่บนพื้นผิวของชิ้นงาน ซึ่งสามารถยืนยันปริมาณอะตอมกำมะถันที่มาเกาะบนพื้นผิวของเม็ดบีดซัลโฟเนตโคโทซานได้

3.5 การสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลถูกทำการสังเคราะห์โดยมีกรดโอเลอิกและเมทานอลเป็นสารตั้งต้น โดยมีเม็ดบีดซัลโฟเนตโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาในขวดก้นกลม 2 คอ ขนาด 250 มิลลิลิตร ด้วยระบบคอนเดนเซอร์ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ในงานวิจัยสนใจที่จะศึกษาสภาวะในการสังเคราะห์โดยหาระยะเวลา ปริมาณเมทานอล และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เมื่อได้ไบโอดีเซลเรียบร้อยแล้วจึงกรองเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออก เติมหะกุกเลนลงไปในไบโอดีเซลประมาณ 20 มิลลิลิตร จากนั้นล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำปราศจากไอออนจนไบโอดีเซลใส หลังจากนั้นเติมโซเดียมซัลเฟตลงไปเพื่อกำจัดน้ำ จากนั้นนำไปกำจัดเฮกเซนออกจากไบโอดีเซลด้วยเครื่องอีแวปอเรเตอร์ (Evaporator) เสร็จแล้วนำไปโอดีเซลไปหาคาร์บอนเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ (%Methyl ester content) ด้วยเทคนิค $^1\text{H NMR}$ คำนวณค่าหาได้จากสมการที่ 3.2 [52] และสามารถหาปริมาณร้อยละผลผลิตไบโอดีเซล (%Yield) ได้จากสมการที่ 3.3

$$\text{ร้อยละเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์} = \frac{2 \times I_{\text{CH}_3} \times 100}{3 \times I_{\text{CH}_2}} \quad (3.2)$$

I_{CH_3} = ค่าอินทิเกรชันโปรตอนของ O-CH₃ ที่ตำแหน่ง 3.7 ppm

I_{CH_2} = ค่าอินทิเกรชันโปรตอนของ -CH₂-COO- ที่ตำแหน่ง 2.3 ppm

$$\text{ร้อยละผลผลิตไปโอดีเซล} = \frac{g_1 \times 100}{g_2} \quad (3.3)$$

g_1 = น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ตามทฤษฎี

g_2 = น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จริง

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

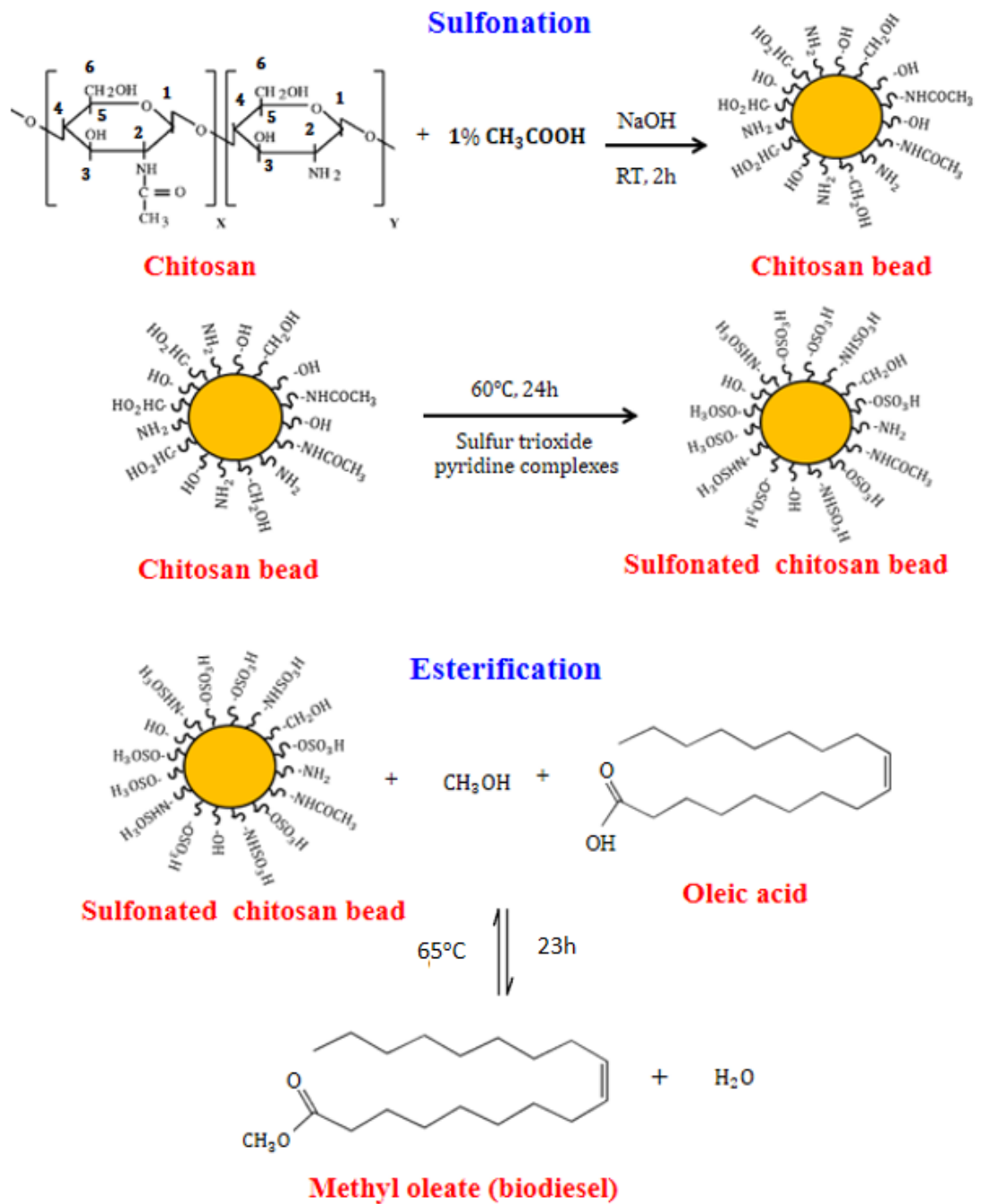
ในการสังเคราะห์ไบโอเซล ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนสำคัญในการทำให้ปฏิกิริยาเกิดไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้รวดเร็วและว่องไวยิ่งขึ้น ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากรดแบบวิธีวิวิธพันธ์ด้วยเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยมีกรดโอเลอิกและเมทานอลเป็นสารตั้งต้น หลังจากสังเคราะห์เม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานและไบโอดีเซลเรียบร้อยแล้ว ทั้งสองถูกนำไปวิเคราะห์คุณภาพโดยเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพต่อไป

4.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน

4.1.1 การเตรียมเม็ดปิดจากโคโทซานและการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดกรด ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

โคโทซานเป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่ได้มาจากธรรมชาติโดยผ่านปฏิกิริยาดีอะเซทิลเลชัน โคโทซานที่ใช้ในการทดลองมีค่าดีอะเซทิลเลชันอยู่ร้อยละ 94 โคโทซานถูกเปลี่ยนจากสถานะผงให้เป็นของเหลวหนืดด้วยกรดแอสติคและขึ้นรูปเป็นเม็ดปิดด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังจากนั้นเม็ดปิดโคโทซานถูกนำไปซัลโฟเนชันด้วยซัลเฟอร์ไทรออกไซด์เพริสตีคคอมเพล็กซ์แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.1 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นทรงกลม มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ประมาณ 0.15 เซนติเมตร แสดงดังรูปที่ 4.2 หลังจากนั้นเมื่อได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว จึงนำไปสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีกรดโอเลอิกและเมทานอลเป็นสารตั้งต้น ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส กลไกการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.1

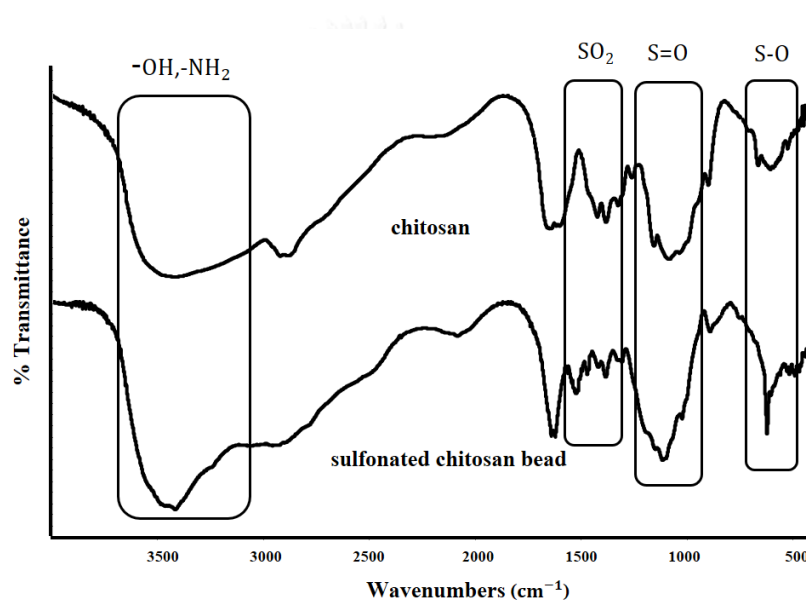
โครงสร้างทางเคมีของโคโทซานมีหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญคือหมู่อะมิโน ($-NH_2$) และหมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) ซึ่งสองหมู่นี้สามารถดัดแปรหมู่ฟังก์ชันและเพิ่มความเป็นความเป็นกรดให้กับโคโทซานได้โดยผ่านการซัลโฟเนชัน จากรูปที่ 4.3 เป็นการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ของผงโคโทซานและเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน พบว่าสเปกตรัมของเม็ดปิดโคโทซานที่ผ่านการซัลโฟเนชันแล้วปรากฏหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิค SO_2 ในช่วงเลขคลื่น $1,330-1,600\text{ cm}^{-1}$ พีคของหมู่ $S=O$ ในช่วงเลขคลื่น $1,028-1,345\text{ cm}^{-1}$ และพบหมู่ $S-O$ ในช่วงเลขคลื่น $580-620\text{ cm}^{-1}$ อีกทั้งเมื่อพิจารณาในช่วงเลขคลื่น $3,000-3,500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่อะมิโน พบว่าเม็ดปิดโคโทซานที่ผ่านการซัลโฟเนชันเรียบร้อยแล้วมีพื้นที่ใต้กราฟของสองหมู่นี้ลดลงเมื่อเทียบกับพื้นที่ใต้



รูปที่ 4.1 กลไกการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานและกลไกการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีซัลโฟเนตโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.2 รูปร่างลักษณะของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคไทซาน

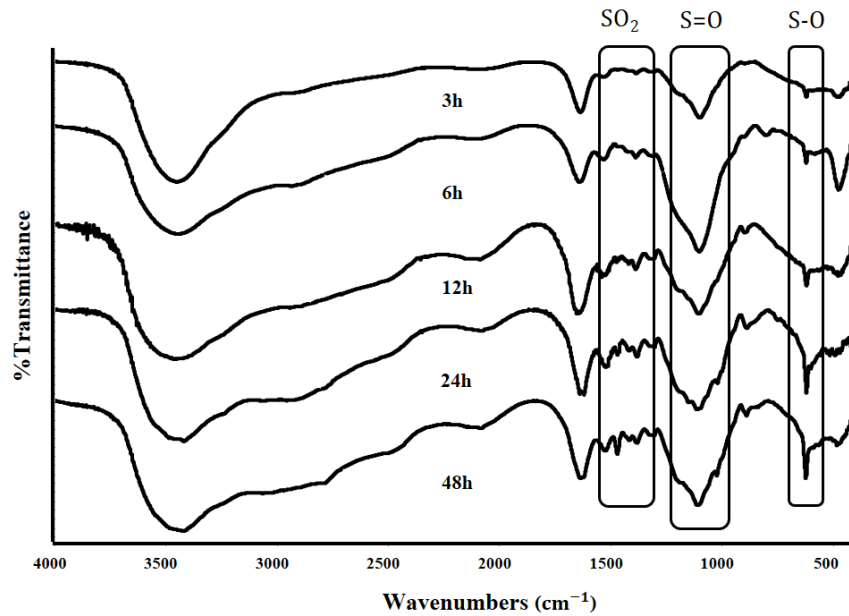


รูปที่ 4.3 FT-IR สเปกตรัมของไทโทซานและเม็ดปิดโคไทซาน ที่ผ่านซัลโฟเนชันโดยใช้เวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

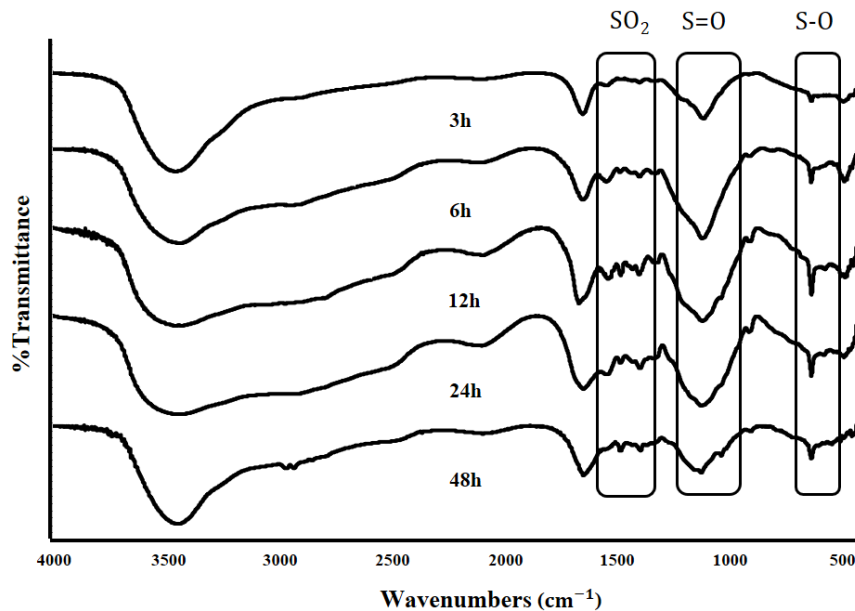
กราฟของผงโคไทซาน เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่อะมิโนของผงโคไทซานเปลี่ยนไปเป็นหมู่ซัลโฟนิคหลังจากผ่านการซัลโฟเนชัน ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าเม็ดปิดโคไทซานสามารถนำไปเพิ่มความเป็นกรดด้วยเทคนิคซัลโฟเนชันและนำไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้

การหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคไทซานภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะเวลา 3, 6, 12, 24 และ 48 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่าเมื่อระยะเวลาในการซัลโฟเนชันเพิ่มมากขึ้น หมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิคมีพื้นที่ได้กราฟเพิ่มมากขึ้นเช่นเดียวกัน ปรากฏหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิค SO_2 ในช่วงเลขคลื่น $1,330\text{-}1,600\text{ cm}^{-1}$ พิกของหมู่ฟังก์ชัน S=O ในช่วงเลขคลื่น $1,028\text{-}1,345\text{ cm}^{-1}$ และพบหมู่ฟังก์ชัน S-O ในช่วงเลขคลื่น $580\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าเมื่อเพิ่ม

ระยะเวลาในการซัลโฟเนชันมากขึ้นหมู่ซัลโฟนิกจะเกิดมากขึ้น เนื่องจากเมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้น ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันจึงเกิดได้มากขึ้น นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่าพื้นที่ใต้กราฟของตำแหน่งหมู่ซัลโฟนิก จะเริ่มคงที่ที่ระยะเวลาในการซัลโฟเนชันที่ 24 ชั่วโมง เป็นต้นไป

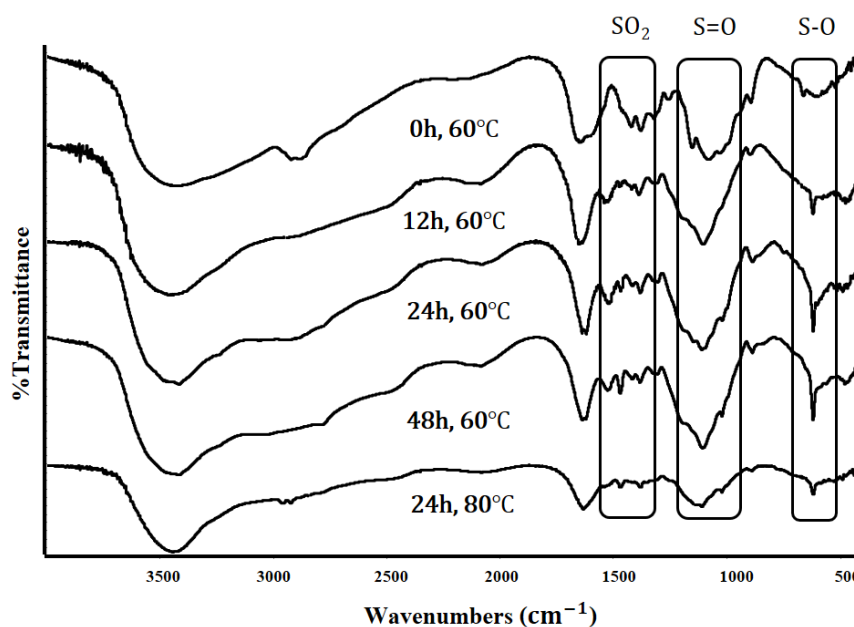


รูปที่ 4. 4 FT-IR สเปกตรัมของการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานที่ระยะเวลาต่าง ๆ ภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.5 FT-IR สเปกตรัมของการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานที่ระยะเวลาต่าง ๆ ภายใต้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

การหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานภายใต้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะเวลา 3, 6, 12, 24 และ 48 ชั่วโมง ตามลำดับ จาก FT-IR สเปกตรัมปรากฏหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิค SO_2 ในช่วงเลขคลื่น $1,330\text{-}1,600\text{ cm}^{-1}$ พีคของหมู่ฟังก์ชัน S=O ในช่วงเลขคลื่น $1,028\text{-}1,345\text{ cm}^{-1}$ และพบหมู่ฟังก์ชัน S-O ในช่วงเลขคลื่น $580\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าเมื่อระยะเวลาในการซัลโฟเนชันเพิ่มมากขึ้น หมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิคมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาซัลโฟเนชันเกิดได้มากขึ้น และจะเห็นได้ว่าพื้นที่ใต้กราฟของตำแหน่งหมู่ซัลโฟนิคจะเริ่มลดลงที่ระยะเวลาในการซัลโฟเนชันหลัง 12 ชั่วโมง เนื่องจากเกิดการลดลงของหมู่ซัลโฟนิค (Desulfonation) และเกิดการสลายตัวทางความร้อน (Thermal decomposition) ของหมู่ซัลโฟนิค จึงทำให้มีพื้นที่ใต้กราฟในช่วงหมู่ซัลโฟนิคลดลง



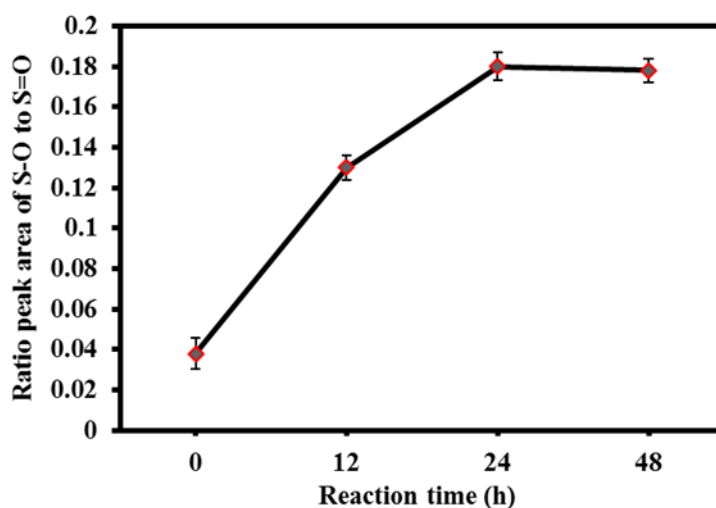
รูปที่ 4.6 FT-IR สเปกตรัมของการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซาน

ภายใต้อุณหภูมิ 60 และ 80 องศาเซลเซียส

การเปรียบเทียบอุณหภูมิในการซัลโฟเนชันระหว่างอุณหภูมิ 60 และ 80 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 24 ชั่วโมง จาก FT-IR สเปกตรัมปรากฏหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิค SO_2 ในช่วงเลขคลื่น $1,330\text{-}1,600\text{ cm}^{-1}$ พีคของหมู่ฟังก์ชัน S=O ในช่วงเลขคลื่น $1,028\text{-}1,345\text{ cm}^{-1}$ และพบหมู่ฟังก์ชัน S-O ในช่วงเลขคลื่น $580\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ แสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าการซัลโฟเนชันที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ปรากฏหมู่ซัลโฟนิคดังกล่าวนี้มีพื้นที่ใต้กราฟที่ต่ำกว่าเม็ดปิดโคโทซานที่ทำการซัลโฟเนชันภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการซัลโฟเนชันสูงขึ้นจะทำให้เกิดการลดลงของหมู่ซัลโฟนิคและเกิดการสลายตัวทางความร้อน จึงทำให้มีพื้นที่ใต้กราฟของหมู่ซัลโฟนิคลดลง

เมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟ FT-IR สเปกตรัมในอัตราส่วนของหมู่ฟังก์ชัน S-O ($580-620\text{ cm}^{-1}$) ต่อหมู่ฟังก์ชันของ S=O ($1,028-1,345\text{ cm}^{-1}$) จากสเปกตรัม FT-IR ของเม็ดปิดโคโทซานที่ผ่านการซัลโฟเนชันภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลาต่าง ๆ พบว่าอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของหมู่ซัลโฟนิคมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นและเริ่มคงที่ที่ระยะเวลา 24 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.7 เป็นการยืนยันได้ว่าการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานมีการเพิ่มขึ้นของหมู่ซัลโฟนิคที่พื้นผิวของโคโทซานและเริ่มคงที่ที่ระยะเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งข้อมูลดังกล่าวเป็นข้อมูลที่สนับสนุนพื้นที่ใต้กราฟของหมู่ซัลโฟนิคด้วย FT-IR สเปกตรัม ในรูปที่ 4.4

หลังจากการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซาน ทำให้พื้นผิวของโคโทซานเต็มไปด้วยหมู่ซัลโฟนิค ส่งผลให้เม็ดปิดโคโทซานมีค่าความเป็นกรดเกิดขึ้น ดังนั้นเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานจึงถูกนำมาหาค่าความเป็นกรด (Acidity) ด้วยการไทเทรตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.02 โมลาร์ แสดงค่าความเป็นกรดในตาราง 4.1 พบว่าการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลาต่าง ๆ เมื่อระยะเวลาในการซัลโฟเนชันมากขึ้น ค่าความเป็นกรดของเม็ดปิดโคโทซานมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อระยะเวลามากขึ้นหมู่ซัลโฟนิคมาจับที่พื้นผิวของโคโทซานมากขึ้น ค่าความเป็นกรดจึงมากขึ้น และพบค่าความเป็นกรดของซัลโฟเนเตดโคโทซานมีค่าสูงสุดและเริ่มคงที่อยู่ที่ 11.36 มิลลิโมลต่อกรัม ที่ระยะเวลา 24 ชั่วโมง

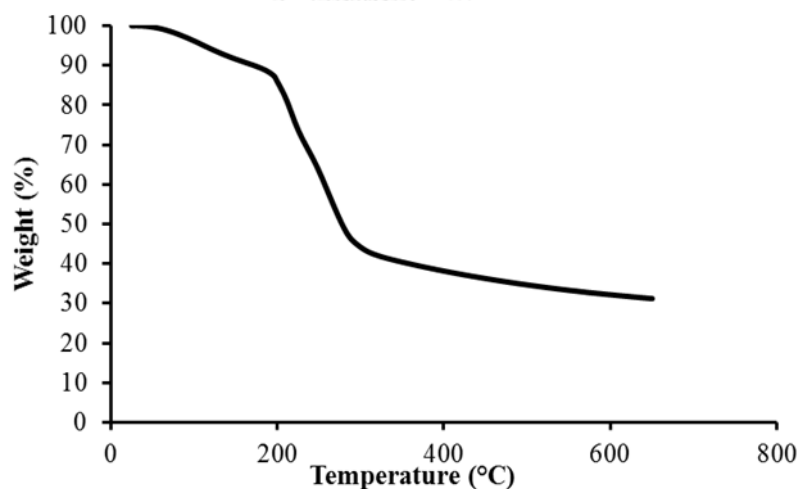


รูปที่ 4.7 อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟ FT-IR สเปกตรัมระหว่างหมู่ S-O และ S=O ของโคโทซานที่ผ่านการซัลโฟเนชันภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลาต่าง ๆ

ตารางที่ 4.1 ค่าความเป็นกรด (Acidity) ของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน (mmol/g)

การซัลโฟเนชัน	3h	6h	12h	24h	48h
60°C	4.02±0.03	4.45±0.53	8.67±0.18	11.36±1.47	11.09±0.11
80°C	3.94±0.34	4.30±0.45	4.49±0.37	3.82±0.08	3.71±0.01

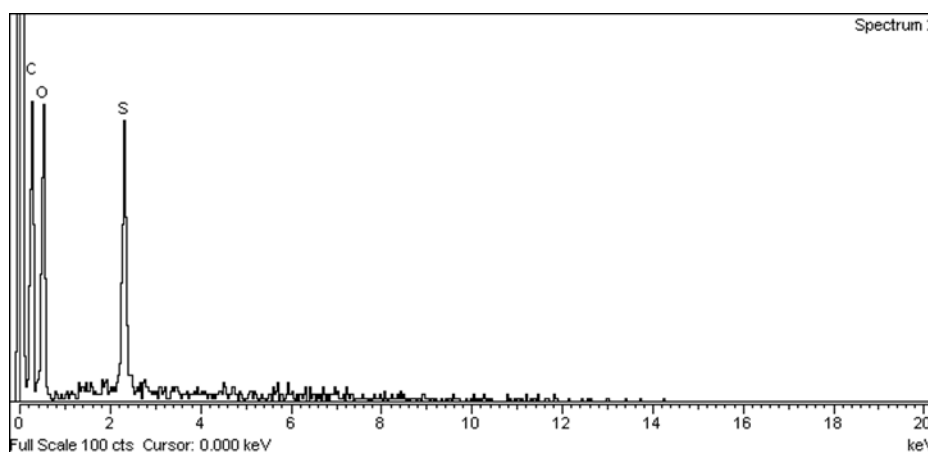
ในส่วนของการเปรียบเทียบค่าความเป็นกรดของเม็ดปิดโคโทซานที่ผ่านการซัลโฟเนชันภายใต้อุณหภูมิ 60 และ 80 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 24 ชั่วโมง แสดงค่าความเป็นกรดในตารางที่ 4.1 พบว่าค่าความเป็นกรดของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานที่ซัลโฟเนชันภายใต้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ให้ค่าความเป็นกรดที่ต่ำกว่าการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการซัลโฟเนชันสูงขึ้น ทำให้เกิดการดีซัลโฟเนชันและเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่หมู่ซัลโฟนิค เมื่อหมู่ซัลโฟนิคที่พื้นผิวของเม็ดปิดโคโทซานลดลง ค่าความเป็นกรดของเม็ดปิดโคโทซานจึงมีค่าลดลง



รูปที่ 4.8 ค่าสลายตัวทางความร้อนของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน

หลังจากได้สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วโดยใช้ระยะเวลาการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานที่เวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลแบบบิวทิรพันธ์ ถูกนำมาวัดค่าการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA แสดงในรูปที่ 4.8 พบว่าเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานเริ่มมีการสลายตัว

ทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิประมาณ 220 องศาเซลเซียส ดังนั้นในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไปใช้ไม่ควรนำตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลเกินกว่าอุณหภูมิดังกล่าว เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการสลายตัวทางความร้อนและเสื่อมประสิทธิภาพลงได้



รูปที่ 4.9 EDS สเปกตรัมของเม็ดบีดซัลโฟเนตโคโทซาน

เม็ดบีดซัลโฟเนตโคโทซานที่ผ่านการซัลโฟเนชันโดยใช้เวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ถูกนำไปวิเคราะห์ปริมาณอะตอมของธาตุกำมะถันด้วยเทคนิค EDS แสดงในรูปที่ 4.9 พบว่าที่พื้นผิวของโคโทซานมีปริมาณอะตอมกำมะถันสูงถึงร้อยละ 5.03 ซึ่งปริมาณอะตอมที่สูงเป็นการยืนยันได้ว่าที่พื้นผิวของเม็ดบีดโคโทซานปกคลุมไปด้วยหมู่ซัลโฟนิค

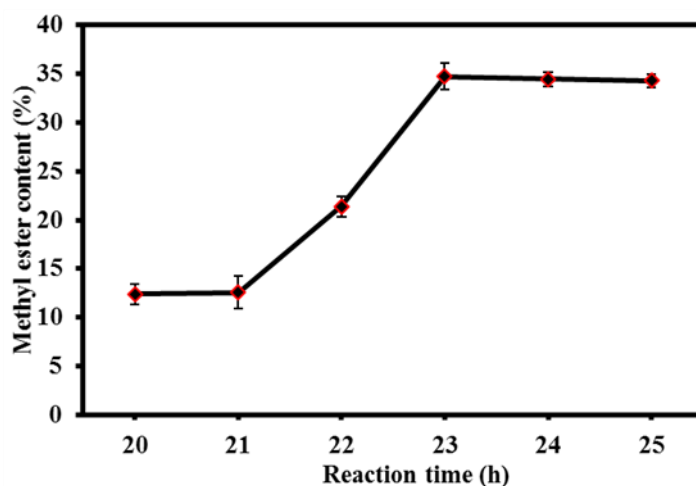
หลังจากได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ดบีดซัลโฟเนตโคโทซานที่ผ่านการซัลโฟเนชันภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ภายใต้การซัลโฟเนชันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 24 ชั่วโมง เม็ดบีดซัลโฟเนตโคโทซานถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลในสภาวะต่าง ๆ ต่อไป

4.2 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีเม็ดบีดซัลโฟเนตโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 ผลของระยะเวลาต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีเม็ดบีดซัลโฟเนตโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการหาระยะเวลาที่เหมาะสมของการสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ภายใต้อัตราส่วนโมลกรดโอเลอิกต่อเมทานอล 1:20 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนักกรดโอเลอิก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.10 จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า

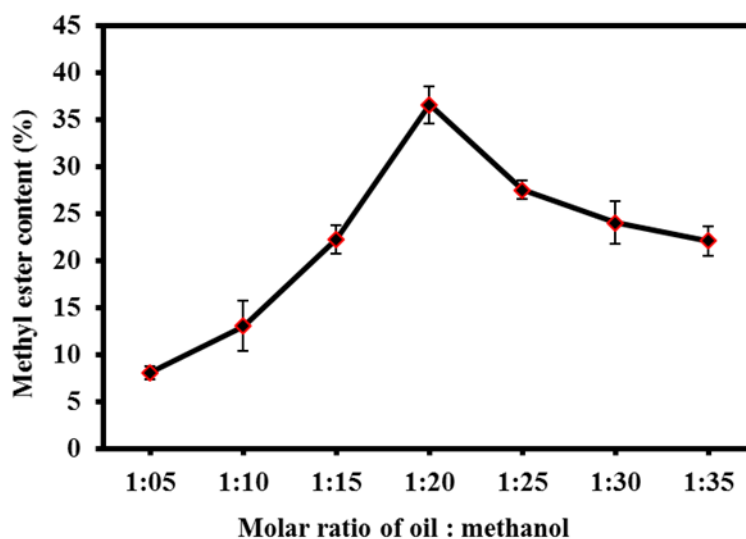
เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลมากขึ้น ร้อยละคอนเวอร์ชันหรือร้อยละเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์มีแนวโน้มที่สูงขึ้นถึงร้อยละ 34.72 ที่ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 23 ชั่วโมง และมีค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์เริ่มคงที่หลังจากเวลา 23 ชั่วโมงเป็นต้นไป ดังนั้นจึงทำการสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นระยะเวลาที่สั้นที่สุดของการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีเม็ดปิดซิลโฟเนตโคโคซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.10 เมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลในการสังเคราะห์ภายใต้ระยะเวลาต่างๆ

4.2.2 ผลของปริมาณเมทานอลต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีเม็ดปิดซิลโฟเนตโคโคซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์ไบโอดีเซล เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์ ในส่วนของการหาปริมาณเมทานอลที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ภายใต้การควบคุมปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก ใช้ระยะเวลา 23 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเมทานอลมากขึ้นส่งผลให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลมีแนวโน้มที่สูงขึ้น เนื่องจากเมื่อปริมาณเมทานอลเพิ่มขึ้น หมู่ไฮดรอกซิลจากเมทานอลจะเข้าไปจับตัวกับกรดโอเลอิกกลายเป็นไบโอดีเซลได้มากยิ่งขึ้น และในอัตราส่วนโมลของโอเลอิกต่อเมทานอล 1:20 ให้ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลสูงถึงร้อยละ 36.62 แสดงดังรูป 4.11 เมื่อเพิ่มปริมาณเมทานอลที่สูงกว่าอัตราส่วน 1:20 จะเห็นได้ว่าร้อยละ

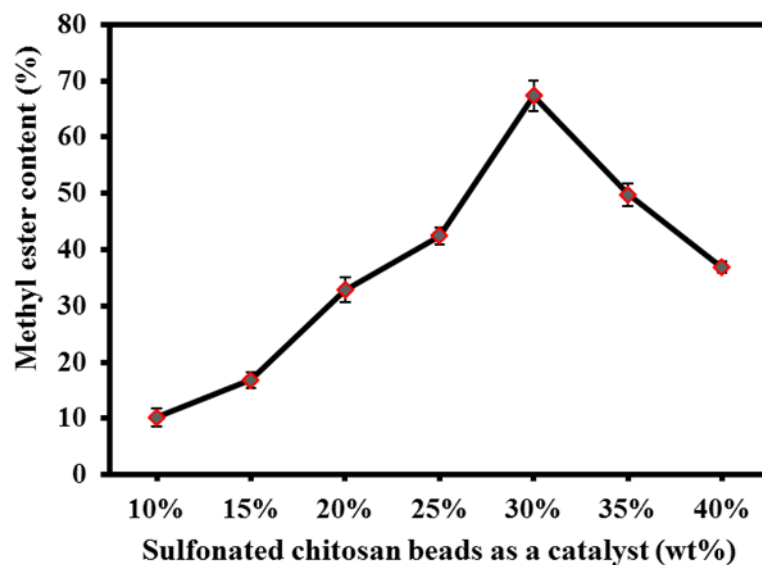


รูปที่ 4.11 เมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลในการสังเคราะห์ภายใต้อัตราส่วนโมลของกรดโอเลอิกต่อเมทานอลในปริมาณต่าง ๆ

เมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากเมื่อเติมเมทานอลในปริมาณที่เกินกว่าจุดสมดุลของปฏิกิริยา การเกิดไบโอดีเซลจะเกิดได้ยากมากขึ้นภายใต้การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่ระยะเวลาเท่ากัน จึงทำให้ได้ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตลดลง

4.2.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

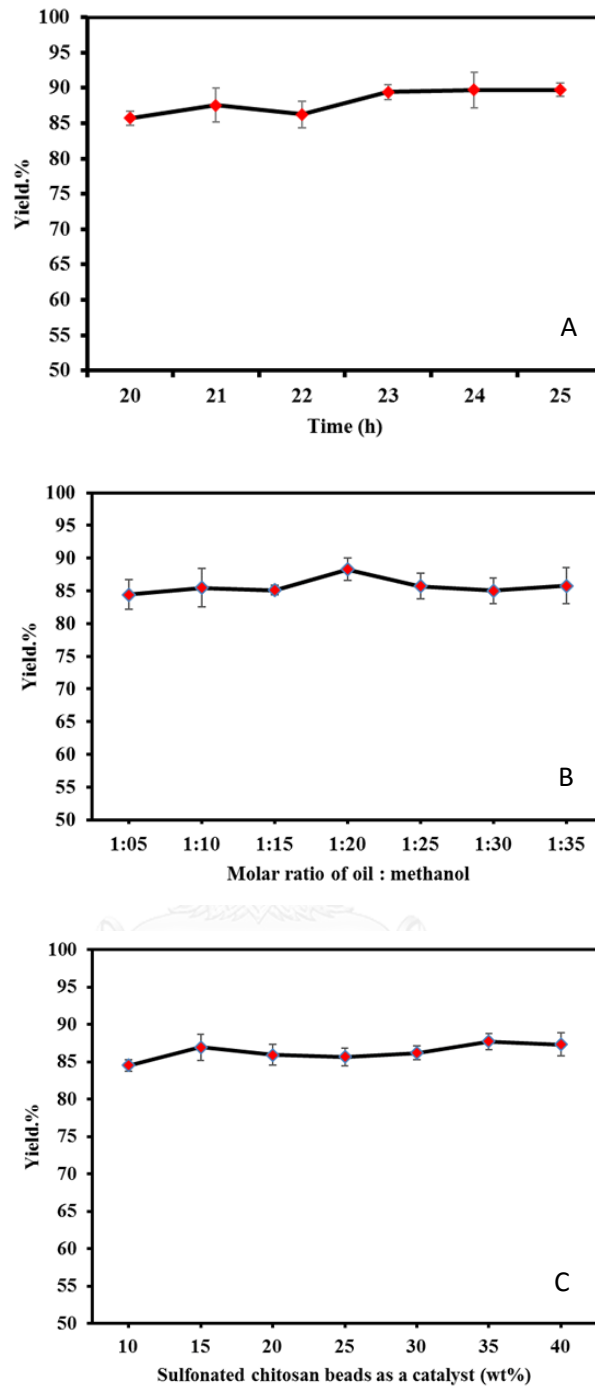
การหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลถูกทำการตรวจสอบภายใต้การสังเคราะห์ไบโอดีเซลในอัตราส่วนโมลของโอเลอิกต่อเมทานอล 1:20 ใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 23 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส โดยใช้เม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่แตกต่างกันแสดงดังรูป 4.12 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ร้อยละเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน เนื่องจากเมื่อเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลมากขึ้นทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น และพบว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก สามารถสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตสูงถึงร้อยละ 67.34 อีกทั้งเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเกินกว่าร้อยละ 30 โดยน้ำหนักกรดโอเลอิก จะเห็นได้ว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลมีแนวโน้มลดลง



รูปที่ 4. 12 เมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณต่าง ๆ

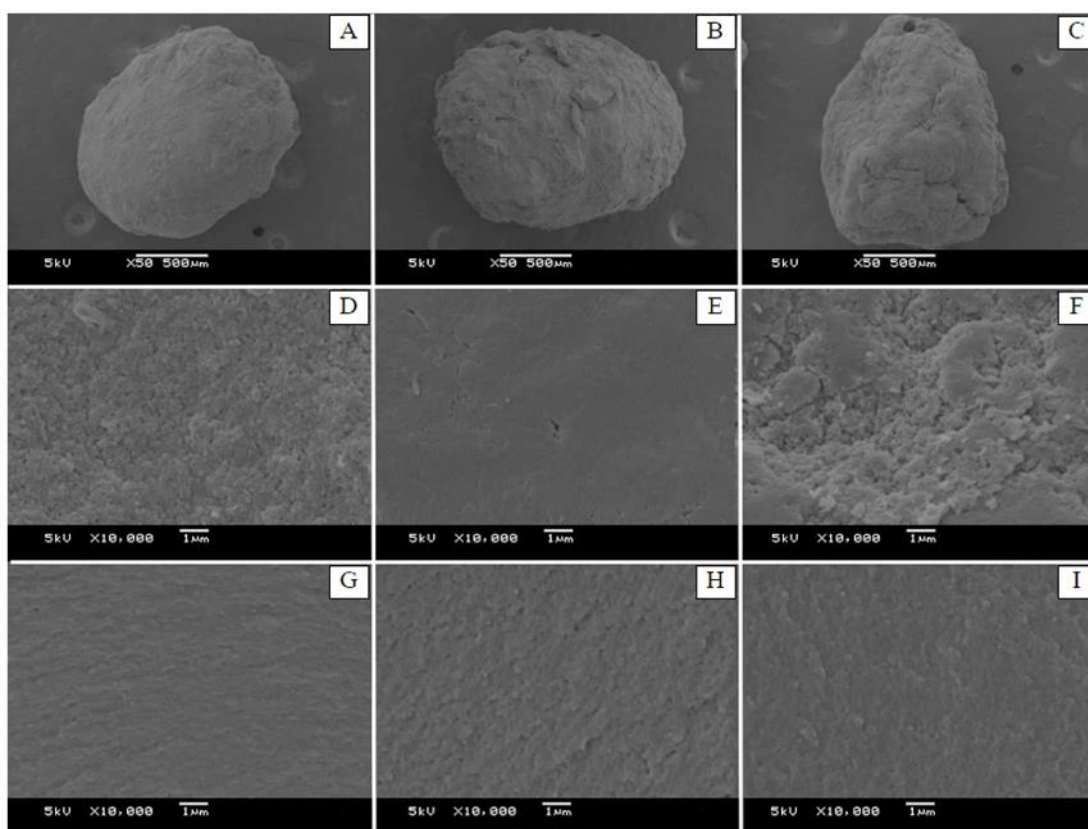
เนื่องจากเมื่อเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่มากเกินไป จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวในเมทานอลและกรดโอเลอิกได้ยากมากขึ้น จึงทำให้การดำเนินไปของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันดำเนินไปได้อย่างมากขึ้น ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลจึงลดลง

ปริมาณผลผลิต (Percentage Yield) ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลเป็นสิ่งสำคัญเช่นกัน เนื่องจากการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจำเป็นต้องผ่านการล้างให้มีความบริสุทธิ์ด้วยน้ำปราศจากไอออน จึงทำให้เกิดการสูญเสียปริมาณไบโอดีเซลในกระบวนการนี้ได้ ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้ซัลโฟเนเตดไคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่า ทั้งในการหาระยะเวลา ปริมาณเมทานอล และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม มีปริมาณผลผลิตไบโอดีเซลอยู่ในช่วงร้อยละ 85 ถึง 90 แสดงดังรูป 4.13



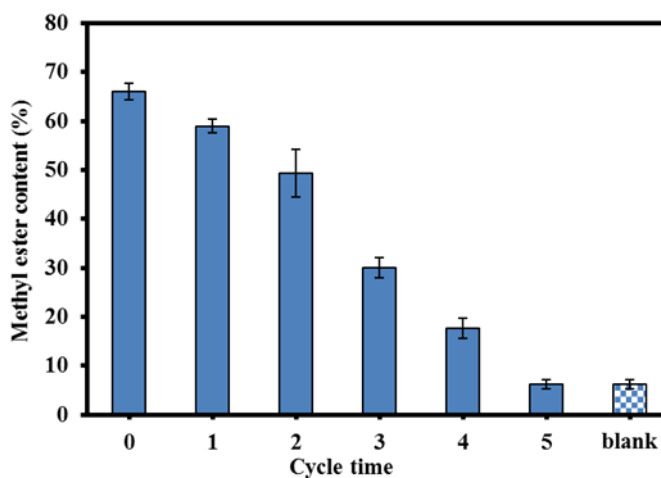
รูปที่ 4.13 ปริมาณผลผลิตของไปโอติเซิล ภายใต้การหาระยะเวลาที่เหมาะสม (A), การหาปริมาณเมทานอลที่เหมาะสม (B), และการหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม (C)

4.3 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพและการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน



รูปที่ 4.14 ภาพการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของเม็ดปิดโคโทซานชนิดต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน: (A) ลักษณะรูปร่างของเม็ดปิดโคโทซาน; (B) ลักษณะรูปร่างของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน; (C) ลักษณะรูปร่างของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานที่ผ่านการใช้งานแล้วหลายครั้ง; (D) สภาพพื้นผิวของเม็ดปิดโคโทซาน; (E) สภาพพื้นผิวของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน; (F) สภาพพื้นผิวของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานที่ผ่านการใช้งานมาแล้วหลายครั้ง; (G) สภาพพื้นผิวภายในของเม็ดปิดโคโทซาน; (H) สภาพพื้นผิวภายในของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซาน; (I) สภาพพื้นผิวภายในของเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานที่ผ่านการใช้งานมาแล้วหลายครั้ง

รูปร่างลักษณะของเม็ดปิดโคโทซานและเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานถูกตรวจสอบลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงในรูปที่ 4.14 รูป 4.14 A แสดงรูปร่างลักษณะของเม็ดปิดโคโทซานที่ยังไม่ได้ผ่านการซัลโฟเนชันพบว่า มีรูปร่างในลักษณะทรงกลม รูป 4.14 B ซึ่งเป็นภาพของเม็ดปิดโคโทซานที่ผ่านการซัลโฟเนชันเรียบร้อยแล้วพบว่ารูปร่างมีลักษณะเป็น



รูปที่ 4. 15 เมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลภายใต้การใช้งานซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

ทรงกลมเช่นเดียวกัน แต่ในรูป 4.14 C ซึ่งเป็นลักษณะรูปร่างของเม็ดบีดซัลโฟเนเตดโคโทซานที่ผ่านการใช้งานมาหลายครั้งพบว่า มีรูปร่างของเม็ดบีดที่ผิดเพี้ยนไปจากทรงกลม เนื่องจากเกิดรอยแตกและรอยกะเทาะที่พื้นผิวดของเม็ดบีด

ในส่วนของรูปร่างพื้นผิวของเม็ดบีดโคโทซานที่ยังไม่ได้ผ่านการซัลโฟเนชันในรูป 4.14 D พบว่ามีพื้นผิวที่ขรุขระไม่เรียบเนียน และในรูป 4.14 E เป็นภาพแสดงลักษณะพื้นผิวของเม็ดบีดซัลโฟเนเตดโคโทซานพบว่าพื้นผิวของเม็ดบีดมีความหนาแน่นและเรียบเนียนมากขึ้น เนื่องจากที่พื้นผิวของเม็ดบีดโคโทซานถูกปกคลุมไปด้วยหมู่ซัลโฟนิค ในรูป 4.14 F เป็นภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาหลายครั้งพบว่าที่พื้นผิวของเม็ดบีดมีทั้งส่วนที่ขรุขระและบางส่วนที่มีความเรียบเนียน เนื่องจากในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่หลายครั้งนั้นทำให้เกิดการแตกหักและเกิดการกะเทาะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของเม็ดบีด ทำให้หมู่ซัลโฟนิคที่จับอยู่ที่พื้นผิวของเม็ดบีดหลุดออกไปจากตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนของลักษณะพื้นผิวภายในของเม็ดบีดทั้ง 3 ชนิดในรูป 4.14 G, H, และ I พบว่าลักษณะของพื้นผิวภายในเม็ดบีดมีรูปร่างในลักษณะขรุขระเหมือนกันทั้ง 3 ชนิด ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าการซัลโฟเนชันเกิดที่เฉพาะพื้นผิวของเม็ดบีดโคโทซานเท่านั้น

หลังจากการนำซัลโฟเนเตดโคโทซานไปทำการสังเคราะห์ไบโอดีเซลหลายครั้งภายใต้การสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก อัตราส่วนโมลของกรดโอเลอิกต่อเมทานอล 1:20 ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.15 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้งานใหม่ได้ถึง 2 ครั้ง โดยให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลยังคงสูงถึงร้อยละ 49.38 หลังจากนั้นไบโอดีเซลมีร้อยละเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตที่ลดลงจนกระทั่งหมดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในครั้งที่ 5 ให้ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตเหลือเพียงร้อยละ 6.24 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในสภาวะการสังเคราะห์เดียวกัน การลดลงของเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์หลังจากนำตัวเร่งปฏิกิริยา กลับมาใช้งานใหม่หลายครั้ง เนื่องจากในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้งานหลายครั้งทำให้พื้นผิว เม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานเกิดการแตกหักออกไป ทำให้หมู่ซัลโฟนิคที่เกาะอยู่บนพื้นผิวของโคโท ซานจึงหลุดออกไปด้วย ประสิทธิภาพในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงลดลง ซึ่งยืนยันโดยภาพ สันฐานวิทยาได้ในรูปที่ 4.14 ทำให้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้งานใหม่เพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซล จึงได้ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลที่ลดลง

4.4 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้ใน อุตสาหกรรมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ตารางที่ 4.2 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลต่อค่าเมทิลเอสเทอร์ คอนเทนต์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าความเป็นกรด (mmol/g)	เมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ (%)
กรดซัลฟิวริก	210.67 ± 2.94	97.33 ± 1.84
แอมเบอร์ลิสต์ 15	29.45 ± 1.16	85.47 ± 0.83
เม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซาน	11.36 ± 1.47	67.34 ± 2.72

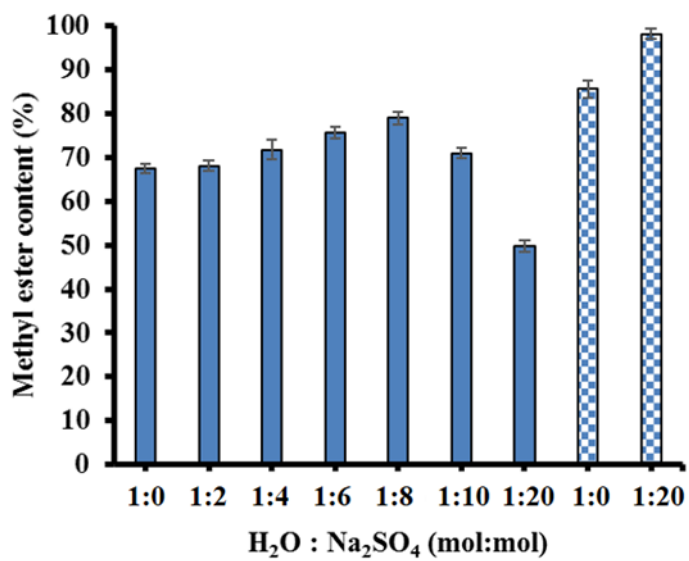
ในส่วนของการเปรียบเทียบเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดในเชิง อุตสาหกรรมเพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซลพบว่า การสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาพบว่ามีค่าความเป็นกรดสูงถึง 210.67 มิลลิโมลต่อกรัม เมื่อนำไปสังเคราะห์ไบโอดีเซล ภายใต้สภาวะการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้อัตราส่วนโมลกรดโอเลอิกต่อเมทานอล 1:20 ตัวเร่ง ปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก ซึ่งนิยมใช้ในอุตสาหกรรมโดยใช้ระยะเวลาในการ สังเคราะห์ 23 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส พบว่าให้ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ ของไบ โอดีเซลสูงถึงร้อยละ 97.33 เนื่องจากกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรด จึงทำให้มี ความเป็นเนื้อเดียวกันและกระจายตัวในกรดโอเลอิกได้เป็นอย่างดี จึงทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ คอนเทนต์ ของไบโอดีเซลในปริมาณที่สูง ในส่วนของการใช้แอมเบอร์ลิสต์ 15 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลแบบวิวิธพันธ์ที่ใช้กันในอุตสาหกรรม พบว่าแอมเบอร์ลิสต์ 15 มีค่าความ เป็นกรดสูงถึง 29.45 มิลลิโมลต่อกรัม เมื่อนำไปสังเคราะห์ไบโอดีเซลภายใต้อัตราส่วนโมลของกรด โอเลอิกต่อเมทานอล 1:20 ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก ใช้ระยะเวลาใน การสังเคราะห์ 23 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส พบว่าให้ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์

ไบโอดีเซลร้อยละ 85.47 ซึ่งเป็นค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตที่สูงกว่าการใช้เม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์ไบโอดีเซลภายใต้สภาวะเดียวกัน เนื่องจากแอมเบอร์ลิสต์ 15 มีความเป็นกรดที่สูงกว่าเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซาน

4.5 การดูดซับน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยโซเดียมซัลเฟต

ในการศึกษาการดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของการสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยโซเดียมซัลเฟต โดยมีเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า เมื่อปริมาณโซเดียมซัลเฟตเพิ่มมากขึ้น ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากเมื่อเติมโซเดียมซัลเฟตมากขึ้น โซเดียมซัลเฟตจะไปดึงน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ ออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ทำให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น ร้อยละเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลจึงมากขึ้นตามไปด้วย ในอัตราส่วนโมลของน้ำต่อโซเดียมซัลเฟต 1:8 ให้ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลสูงถึงร้อยละ 78.88 ซึ่งสูงขึ้นจากเดิมที่อัตราส่วน 1:0 ที่มีค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตอยู่เพียงร้อยละ 67.34 เมื่อเติมโซเดียมซัลเฟตในปริมาณที่สูงกว่าอัตราส่วน 1:8 พบว่าไบโอดีเซลให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตที่ลดลง เนื่องจากเมื่อเติมโซเดียมซัลเฟตในปริมาณที่มากเกินไป โซเดียมซัลเฟตจะไปปกคลุมเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซาน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพที่ลดลง ร้อยละเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตในการเกิดไบโอดีเซลจึงลดลง

การดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยโซเดียมซัลเฟต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอร์ลิสต์ 15 ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโมลของน้ำต่อโซเดียมซัลเฟตในอัตราส่วน 1:20 สามารถเพิ่มเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลสูงถึงร้อยละ 98.01 ซึ่งเป็นค่าเพิ่มขึ้นจากเดิมในอัตราส่วนโมลของน้ำต่อโซเดียมซัลเฟตในอัตราส่วน 1:0 ให้ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลเพียงร้อยละ 85.47 เนื่องจากเมื่อเติมโซเดียมซัลเฟตมากขึ้น โซเดียมซัลเฟตจะไปดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น ร้อยละเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลจึงมากขึ้นตามไปด้วย



= เม็ดปิดซัลโฟเนเตคโคโทซาน
 = แอมเบอร์ลิสต์ 15

รูปที่ 4. 16 ผลของการดัดน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยโซเดียมซัลเฟต (Na₂SO₄) ต่อค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

เม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานถูกเตรียมโดยผ่านการซัลโฟเนชันซึ่งเป็นการเพิ่มความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวของเม็ดปิดโคโทซานภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ในระยะเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งเป็นสถานะในการซัลโฟเนชันเม็ดปิดโคโทซานที่ดีที่สุด รูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.15 เซนติเมตร ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 11.36 มิลลิโมลต่อกรัม เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ปริมาณธาตุพบว่ามีอะตอมกำมะถันอยู่สูงถึงร้อยละ 5.03 เม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส จากการทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานพบว่าสามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ชนิดกรดในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้

ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมีเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสามารถสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตสูงถึงร้อยละ 67.34 ภายใต้อัตราส่วนโมลของกรดโอเลอิกต่อเมทานอล 1:20 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 23 ชั่วโมง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ได้ถึง 2 ครั้ง

สำหรับการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรม พบว่าเม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานให้ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลต่ำกว่าการสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่ใช้กรดซัลฟิวริกซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และแอมเบอร์ลิสต์ 15 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ในอุตสาหกรรม

การดัดน้ำด้วยโซเดียมซัลเฟตออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้เม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเพิ่มเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตของไบโอดีเซลจากร้อยละ 67.34 ไปเป็นร้อยละ 78.88

5.1 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการซัลโฟเนชันโคโทซานด้วยสารซัลโฟเนต (Sulfonating agent) ชนิดอื่น ๆ เช่น Trimethylamine-sulfur trioxide, Oleum, หรือ Chlorosulfonic acid เป็นต้น
2. เพิ่มประสิทธิภาพให้เม็ดปัดซัลโฟเนตโคโทซานมีความแข็งแรงมากขึ้นไม่แตกหักง่าย



รายการอ้างอิง

1. Shu, Q., et al., *Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst*. Applied Energy, 2010. 87(8): p. 2589-2596.
2. Melero, J.A., et al., *Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts*. Journal of Chemical Engineering, 2010. 161(3): p. 323-331.
3. Kawashima, A., K. Matsubara, and K. Honda, *Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production*. Bioresour Technol, 2008. 99(9): p. 3439-43.
4. Macedo, C.C.S., et al., *New Heterogeneous Metal-Oxides Based Catalyst for Vegetable Oil Trans-esterification*. Braz. Chem. Soc, 2006. 17(7): p. 1291-1296.
5. Noiroj, K., et al., *A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil*. Renewable Energy, 2009. 34(4): p. 1145-1150.
6. Ramos, M.J., et al., *Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies*. Applied Catalysis A: General, 2008. 346(1-2): p. 79-85.
7. Shu, Q., et al., *Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺*. Catalysis Communications, 2007. 8(12): p. 2159-2165.
8. Talukder, M.M.R., et al., *Comparison of Novozym 435 and Amberlyst 15 as Heterogeneous Catalyst for Production of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate*. The American Chemical Society, 2009. 23: p. 1-4.
9. Lam, M.K., K.T. Lee, and A.R. Mohamed, *Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. 93(1-2): p. 134-139.
10. Andrade-Tacca, C.A., et al., *Reduction of FFA in jatropha curcas oil via sequential direct-ultrasonic irradiation and dosage of methanol/sulfuric acid*

- catalyst mixture on esterification process. Energy Conversion and Management, 2014. 88: p. 1078-1085.*
11. Suwan, J., et al., *Sulfonation of papain-treated chitosan and its mechanism for anticoagulant activity. Carbohydr Res, 2009. 344(10): p. 1190-6.*
 12. Ma, F. and M.A. Hanna, *Biodiesel production. Bioresource Technology, 1999. 70: p. 1-15.*
 13. Murugesan, A., et al., *Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines-A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. 13(3): p. 653-662.*
 14. Huang, D., H. Zhou, and L. Lin, *Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel. Energy Procedia, 2012. 16: p. 1874-1885.*
 15. Ashnani, M.H.M., et al., *A source of renewable energy in Malaysia, why biodiesel Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. 35: p. 244-257.*
 16. Corporation, C., *Diesel Fuels Technical Review. 2007.*
 17. เทียนนิมิตร, ป., ข. สันทิพย์สมบูรณ์, and ป. ชินินทร, *เชื้อเพลิงและสารหล่อลื่น. บริษัท ซี เอ็ดดูเคชั่น จำกัด (มหาชน), 2532: p. 157-173.*
 18. Kusumaningtyas, R.D., et al., *Kinetics Modeling of fatty acid esterification using ion exchange resin catalyst in the biodiesel production. Bioresource Technology, 2010. 101(1): p. S62-S65.*
 19. Rezende, M.J.C. and A.C. Pinto, *Esterification of fatty acids using acid-activated Brazilian smectite natural clay as a catalyst. Renewable Energy, 2016. 92: p. 171-177.*
 20. กระทรวงพลังงาน, *ไบโอดีเซล พลังงานใหม่ เพื่อคนไทย. p. 21-23.*
 21. Carraretto, C., *Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations. Energy, 2004. 29(12-15): p. 2195-2211.*
 22. Lotero, E., et al., *Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. Ind. Eng. Chem. Res, 2005. 44: p. 5353-5363.*
 23. กรมธุรกิจพลังงาน, *กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน. ราชกิจจานุเบกษา, 2013(130): p. 15-17.*
 24. Sun, C., et al., *Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al-Ca hydrotalcite loaded with K_2CO_3 as heterogeneous solid base catalyst. Fuel Processing Technology, 2014. 126: p. 383-391.*

25. Di Serio, M., et al., *Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. 239(1-2): p. 111-115.
26. Lin, C.-C. and M.-C. Hsiao, *Optimization of Biodiesel Production from Waste Vegetable Oil Assisted by Co-Solvent and Microwave Using a Two-Step Process*. Journal of Sustainable Bioenergy Systems, 2013. 03(01): p. 1-6.
27. Boey, P.-L., et al., *A new heterogeneous acid catalyst for esterification: Optimization using response surface methodology*. Energy Conversion and Management, 2013. 65: p. 392-396.
28. Bharathiraja, B., et al., *Biodiesel production from different algal oil using immobilized pure lipase and tailor made rPichia pastoris with Cal A and Cal B genes*. Bioresour Technol, 2016. 213: p. 69-78.
29. Rodrigues, J., et al., *Biodiesel production from crude Jatropha oil catalyzed by non-commercial immobilized heterologous Rhizopus oryzae and Carica papaya lipases*. Bioresour Technol, 2016. 213: p. 88-95.
30. Bhangu, S.K., S. Gupta, and M. Ashokkumar, *Ultrasonic enhancement of lipase-catalysed transesterification for biodiesel synthesis*. Ultrasonics Sonochemistry, 2017. 34: p. 305-309.
31. Kas, H.S., *Chitosan: properties, preparations and application to microparticulate systems*. Journal of Microencapsul, 1997. 14(6): p. 689-711.
32. Singla, A.K. and M. Chawla, *Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects – an update*. Pharmacy and Pharmacology, 2001. 53(8): p. 1047-1067
33. Ivanova, E.P., K. Bazaka, and R.J. Crawford, *Natural polymer biomaterials: advanced applications*. 2014: p. 32-70.
34. Ottsy, M.H., K.M. Virum, and O. Smidsred, *Compositional heterogeneity of heterogeneously deacetylated chitosans*. Carbohydrate Polymers, 1996 29(1): p. 17-24.
35. Kim, S.E., et al., *Porous chitosan scaffold containing microspheres loaded with transforming growth factor- β 1: Implications for cartilage tissue engineering*. Journal of Controlled Release, 2003. 91(3): p. 365-374.

36. Lamarque, G., et al., *Physicochemical Behavior of Homogeneous Series of Acetylated Chitosans in Aqueous Solution: Role of Various Structural Parameters*. Biomacromolecules, 2005. 6: p. 131-142.
37. Baldwin, A.D. and K.L. Kiick, *Polysaccharide-modified synthetic polymeric biomaterials*. Biopolymers, 2010. 94(1): p. 128-40.
38. Gamal, R.F., et al., *Optimization of chitin yield from shrimp shell waste by Bacillus subtilis and impact of gamma irradiation on production of low molecular weight chitosan*. Journal Biol Macromol, 2016. 91: p. 598-608.
39. Allan, G.G. and M. Peyron, *Molecular weight manipulation of chitosan I: kinetics of depolymerization by nitrous acid*. Carbohydrate Research, 1995. 227: p. 257-272
40. Allan, G.G. and M. Peyron, *Molecular weight manipulation of chitosan II: prediction and control of extent of depolymerization by nitrous acid*. Carbohydrate Research, 1995. 277: p. 273-282
41. Martins, C.R., et al., *Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene*. J. Braz. Chem. Soc., 2003. 14(5): p. 797-802.
42. วุฒิกนกกาญจน์, ผ.ด.จ., ปฏิบัติการตัดแปรรูปโครงสร้างเคมีของพอลิเมอร์. คณะพลังงานและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
43. Jung, S., et al., *Oleic Acid-Embedded Nanoliposome as a Selective Tumoricidal Agent*. Accepted Manuscript, 2016. 16.
44. Lou, W.Y., M.H. Zong, and Z.Q. Duan, *Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts*. Bioresour Technol, 2008. 99(18): p. 8752-8.
45. Mar, W.W. and E. Somsook, *Sulfonic-Functionalized Carbon Catalyst for Esterification of High Free Fatty Acid*. Procedia Engineering, 2012. 32: p. 212-218.
46. Vikhoreva, G., et al., *Preparation and anticoagulant activity of a low-molecular-weight sulfated chitosan*. Carbohydrate Polymers, 2005. 62(4): p. 327-332.

47. Je, J., P. Park, and S. Kim, *Prolyl endopeptidase inhibitory activity of chitosan sulfates with different degree of deacetylation*. Carbohydrate Polymers, 2005. 60(4): p. 553-556.
48. Lin, C.-W. and J.-C. Lin, *Surface characterization and platelet compatibility evaluation of surface-sulfonated chitosan membrane*. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2001. 12(5): p. 543-557.
49. Igberase, E., P. Osifo, and A. Ofomaja, *The adsorption of copper (II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and desorption studies*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. 2(1): p. 362-369.
50. Saber-Samandari, S., et al., *Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads*. Journal of Environ Manage, 2014. 146: p. 481-90.
51. Liu, T., et al., *Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol*. Bioresour Technol, 2013. 133: p. 618-21.
52. Naureen, R., et al., *Synthesis, spectroscopic and chromatographic studies of sunflower oil biodiesel using optimized base catalyzed methanolysis*. Saudi J Biol Sci, 2015. 22(3): p. 332-9.

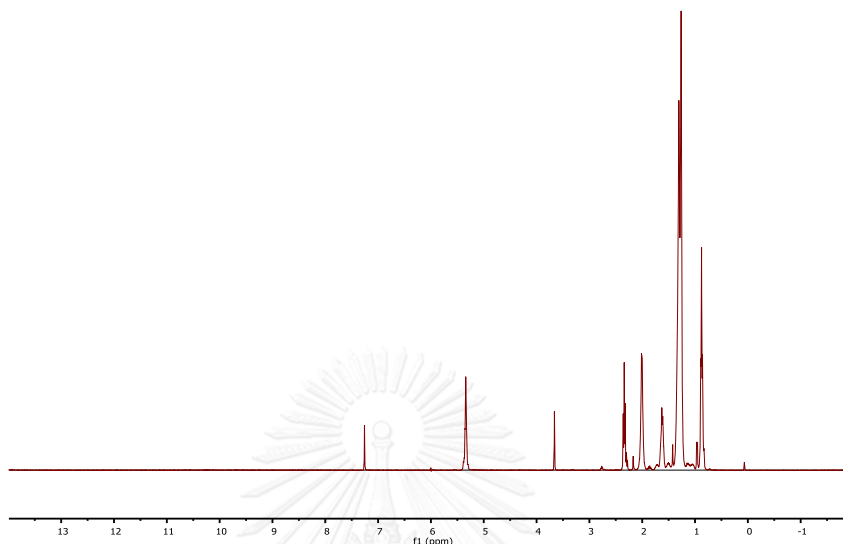


ภาคผนวก

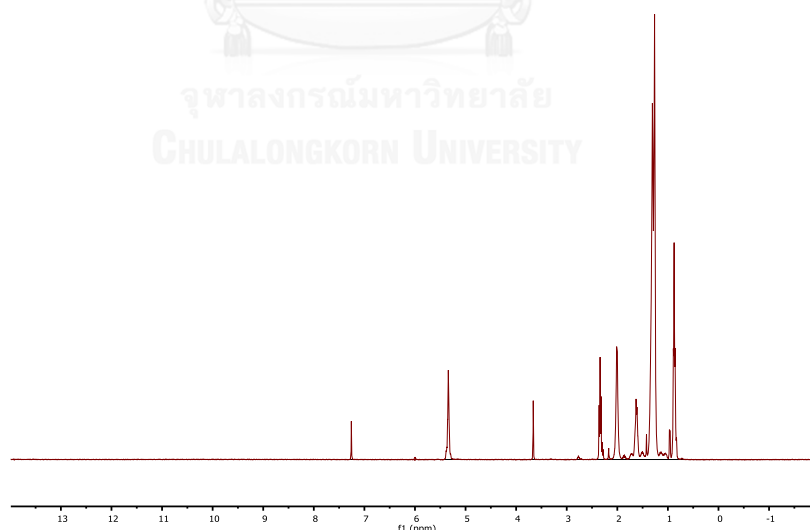
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก: ^1H NMR และ องค์ประกอบของไบโอดีเซล

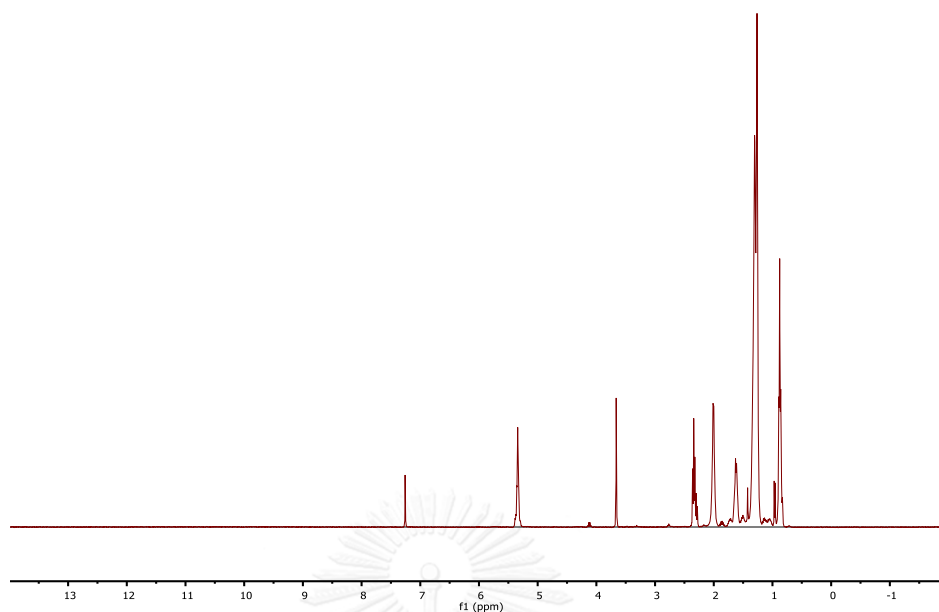
^1H NMR สเปกตรัม ของไบโอดีเซลที่ผ่านการสังเคราะห์ที่ระยะเวลา



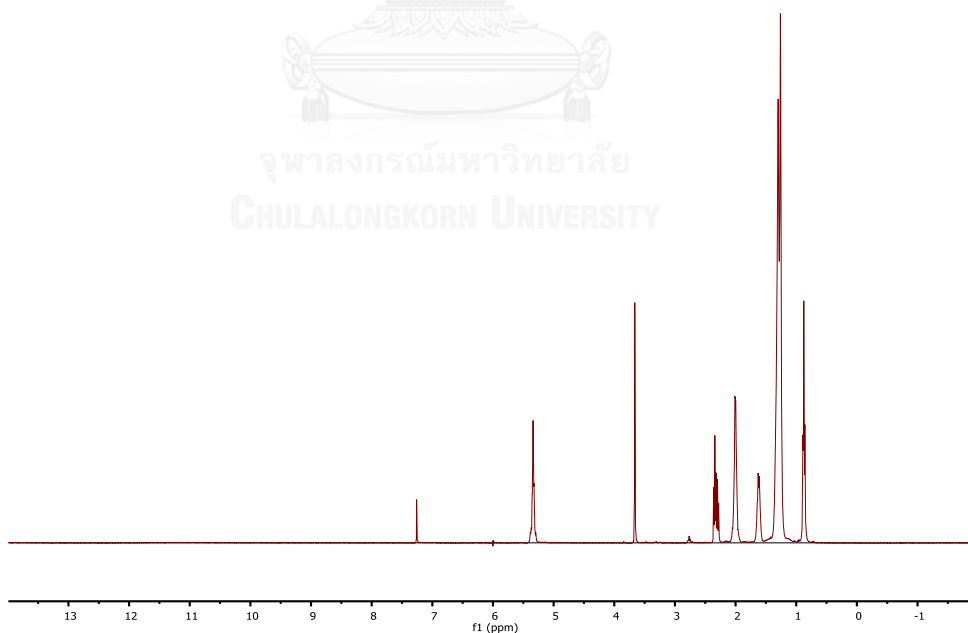
รูปที่ ก. 1 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไบโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 20 ชั่วโมง



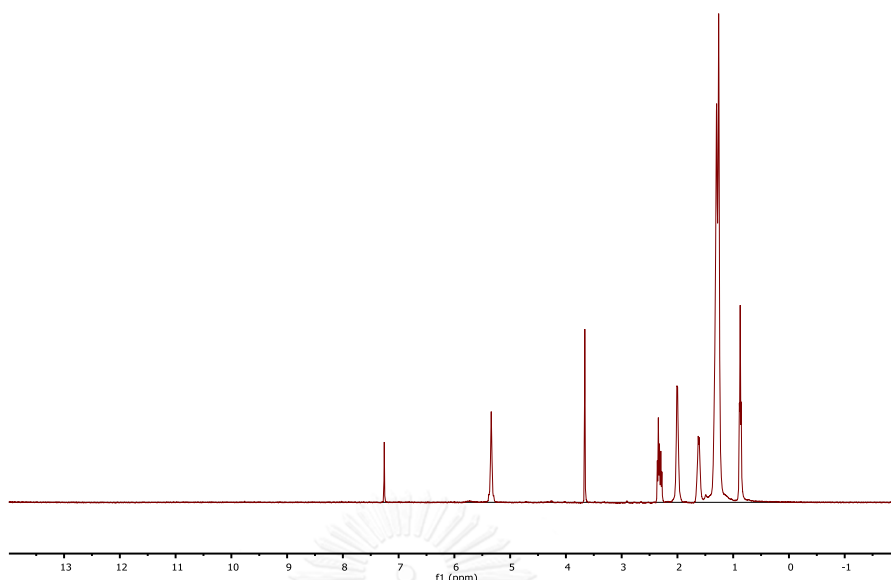
รูปที่ ก. 2 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไบโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 21 ชั่วโมง



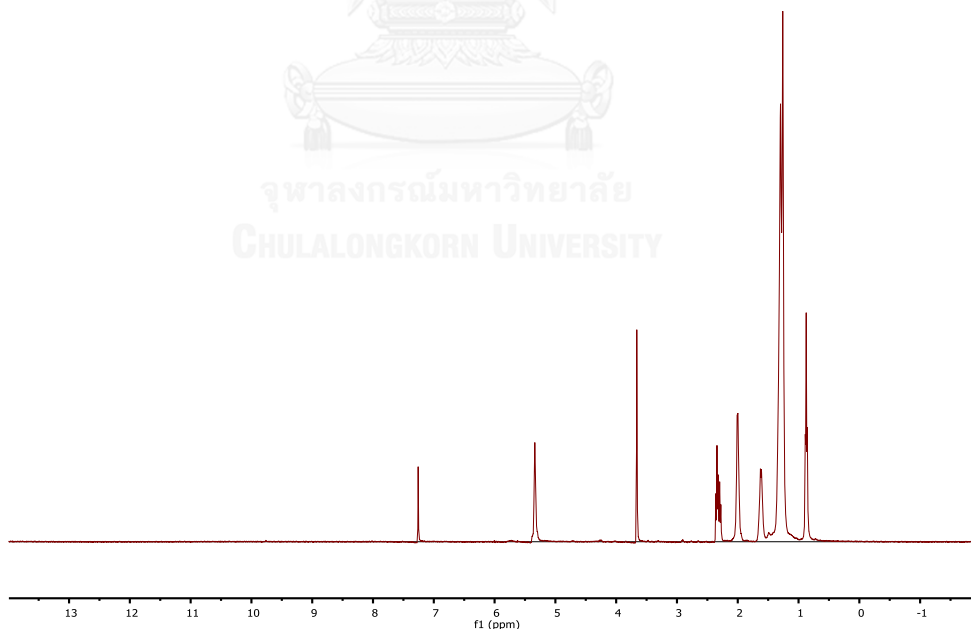
รูปที่ ก. 3 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไบโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 22 ชั่วโมง



รูปที่ ก. 4 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไบโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง

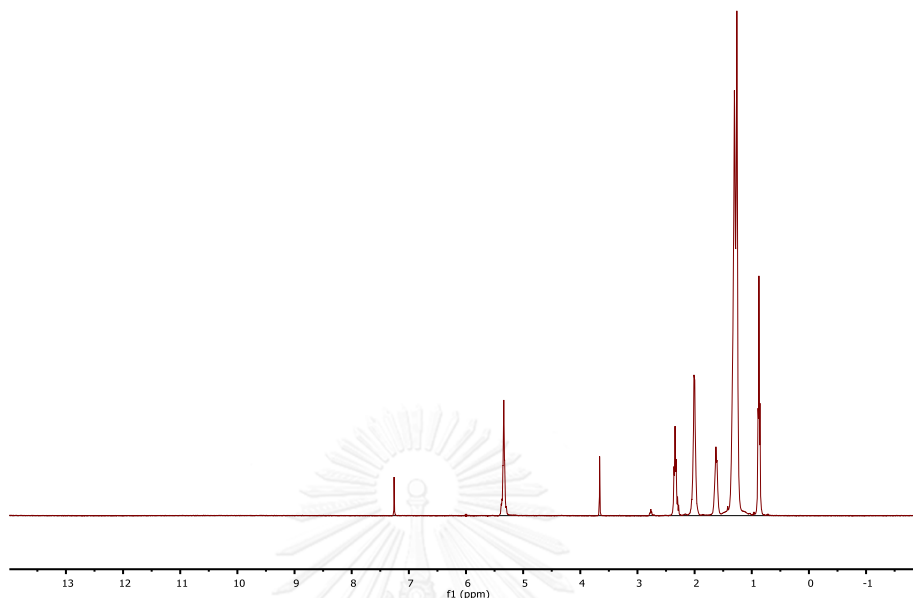


รูปที่ ก. 5 ¹H NMR สเปกตรัม (CDCl₃, 400 MHz) ของไบโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 24 ชั่วโมง

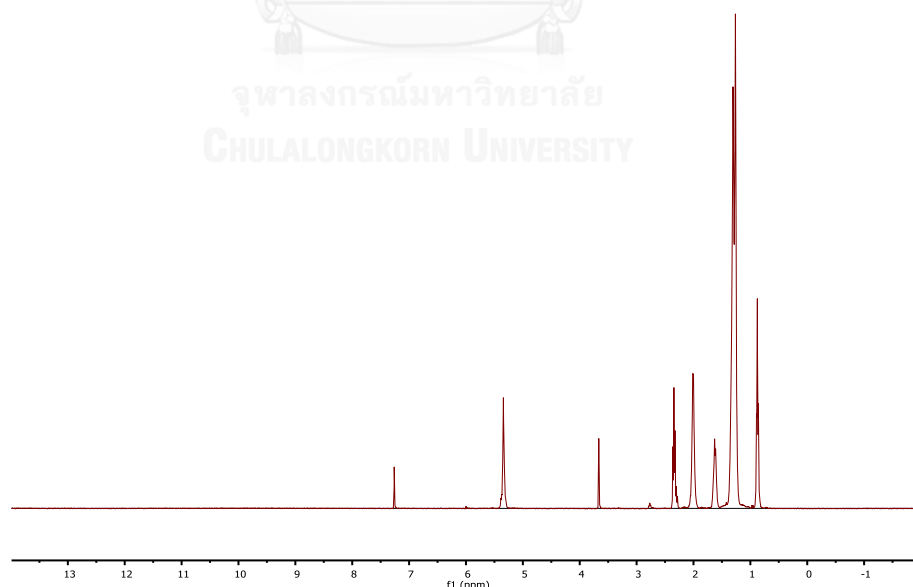


รูปที่ ก. 6 ¹H NMR สเปกตรัม (CDCl₃, 400 MHz) ของไบโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 25 ชั่วโมง

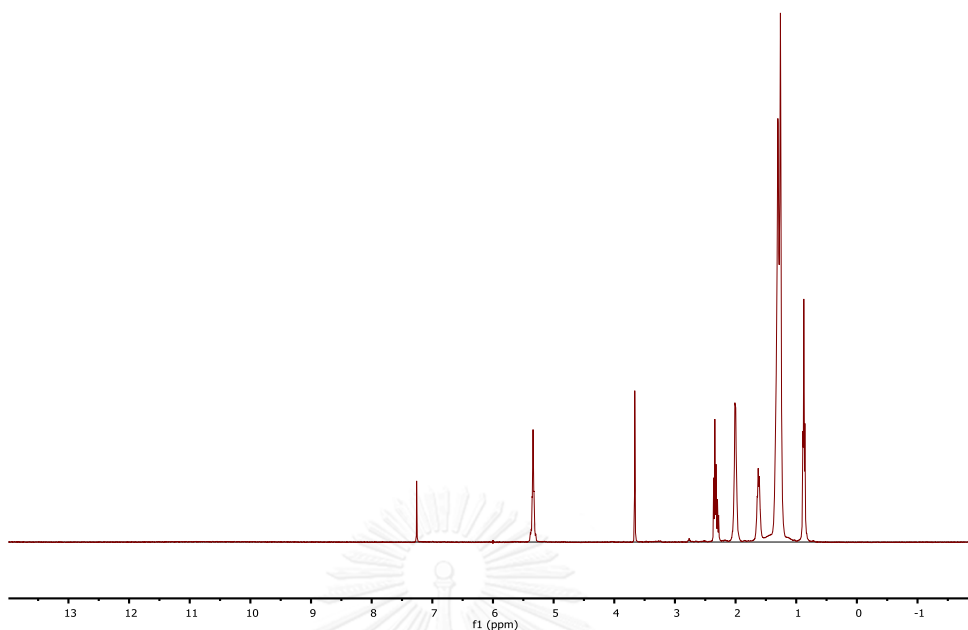
^1H NMR สเปกตรัม ของไบโอดีเซลที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้เมทานอลในปริมาณต่าง ๆ



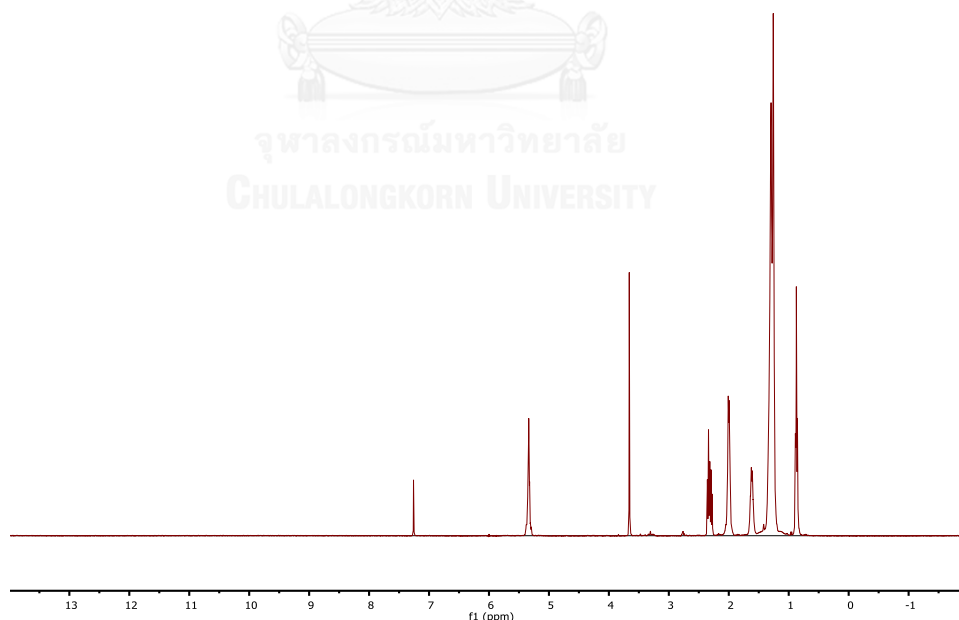
รูปที่ ก. 7 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไบโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:05 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง



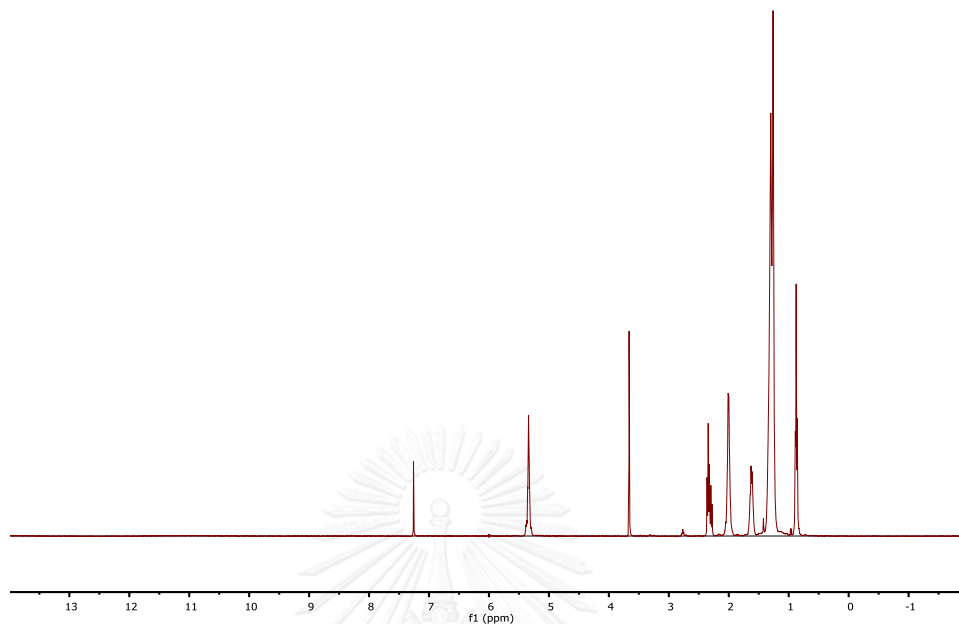
รูปที่ ก. 8 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไบโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:10 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง



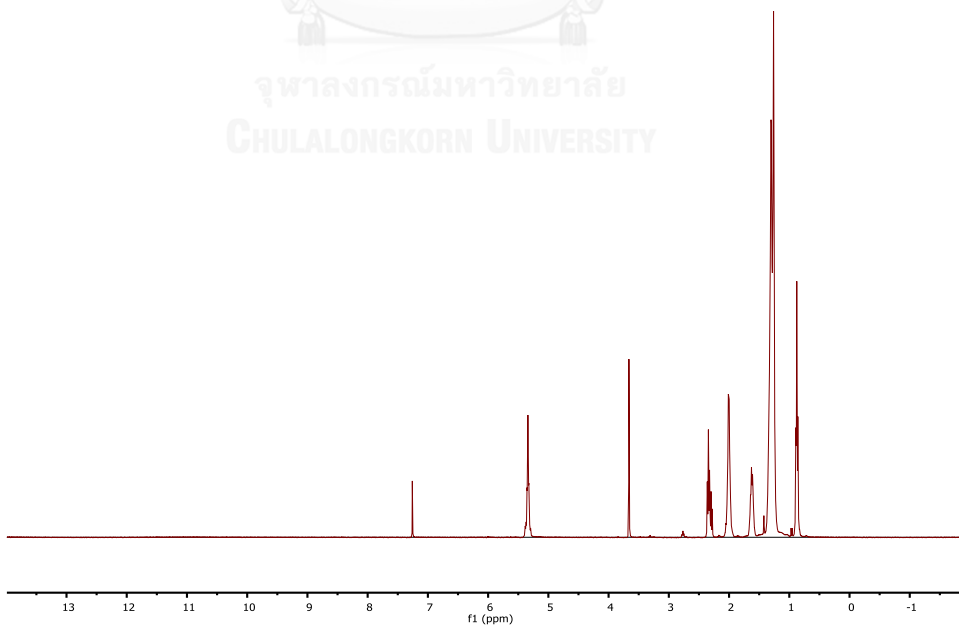
รูปที่ ก. 9 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไบโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:15 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง



รูปที่ ก. 10 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไบโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง



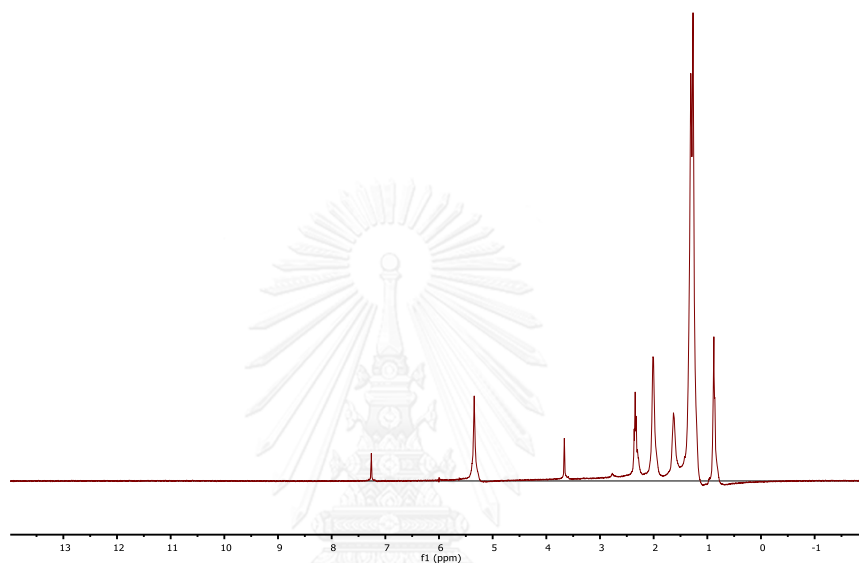
รูปที่ ก. 11 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:25 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง



รูปที่ ก. 12 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอติเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:30 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้

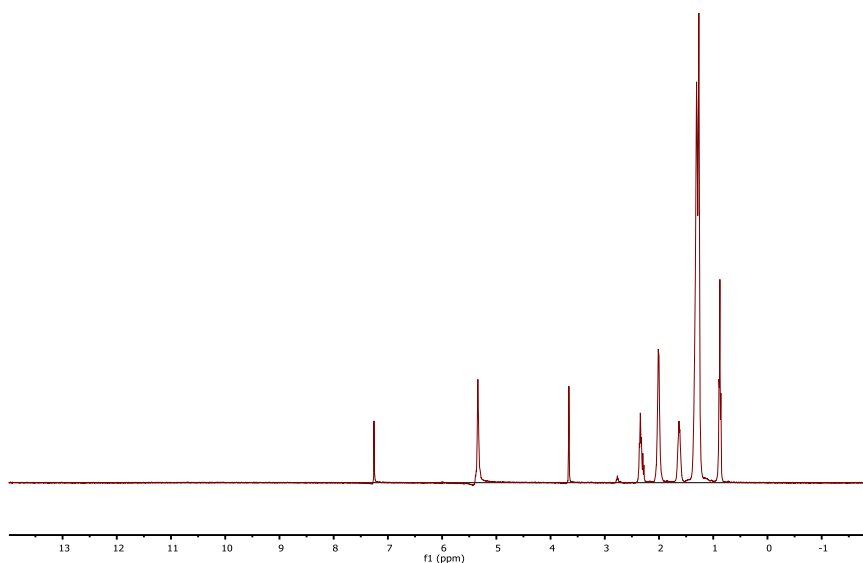
อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง

^1H NMR สเปกตรัม ของไปโอติเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ปริมาณเมดปิดซัลโฟเนตโคโทซานในปริมาณต่าง ๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

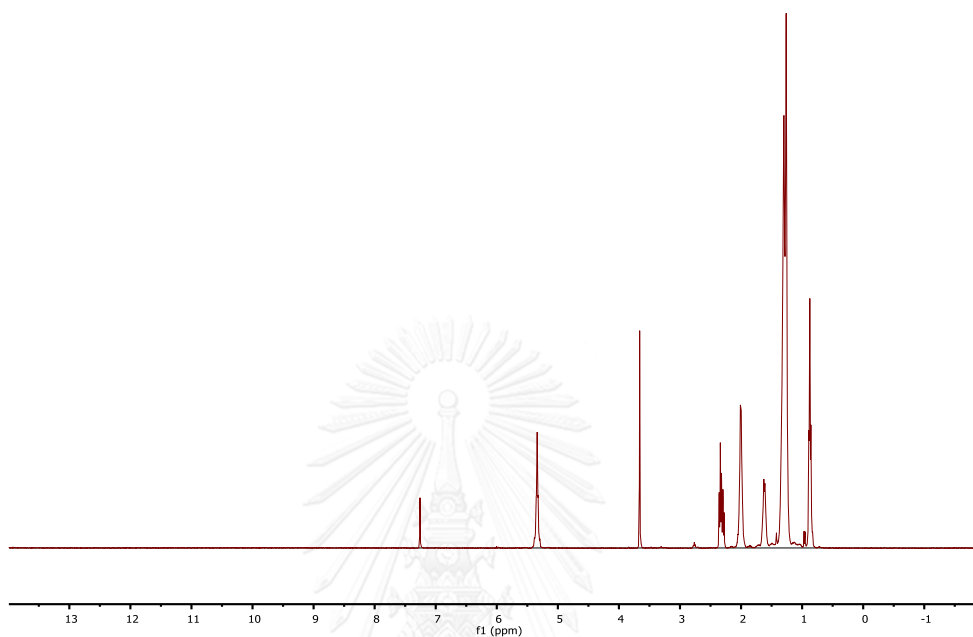


รูปที่ ก. 13 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอติเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ภายใต้

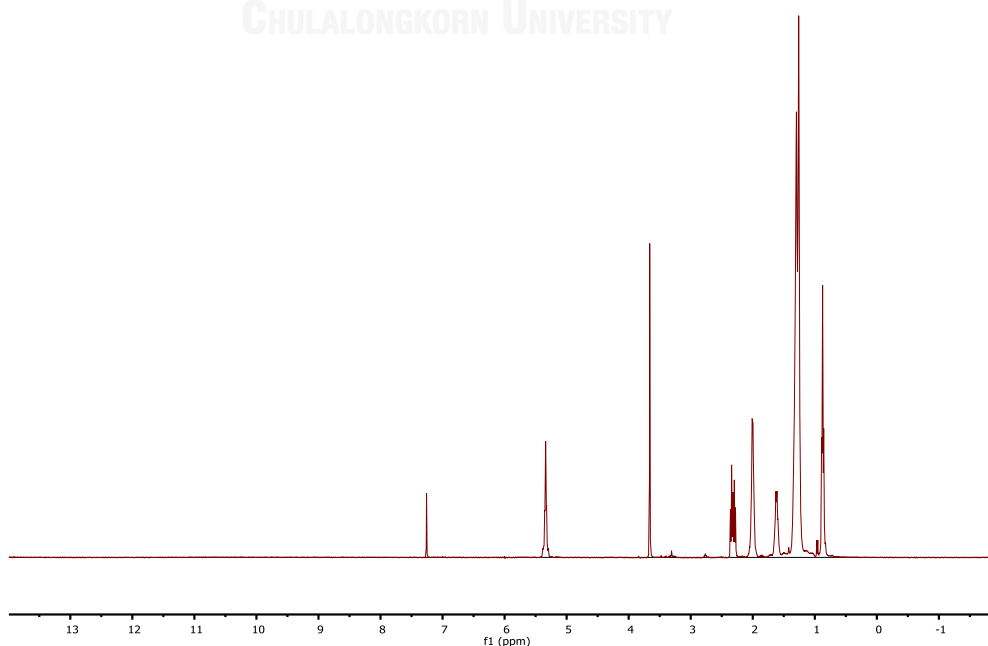
อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง



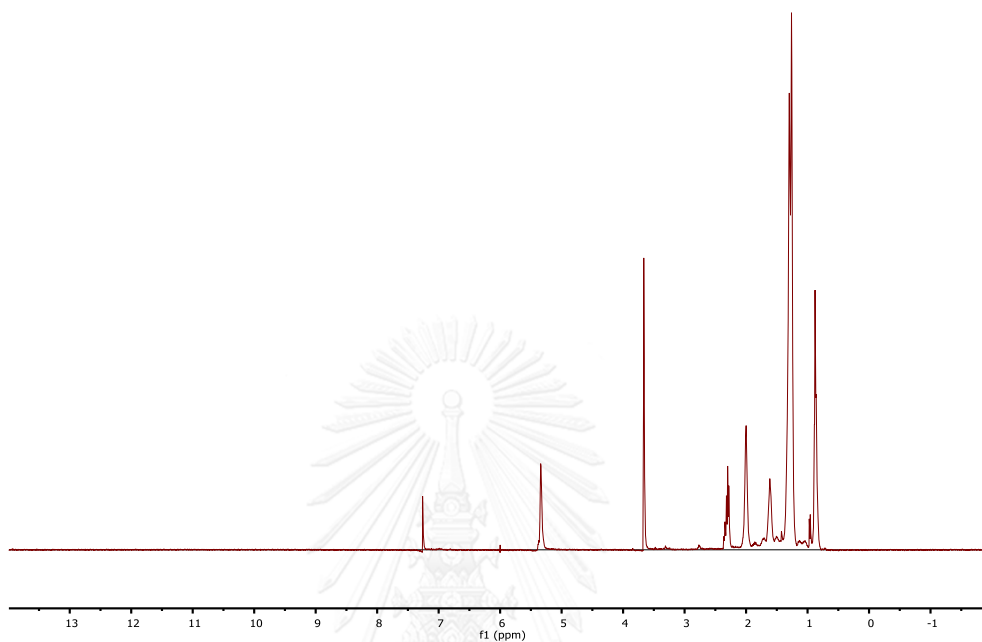
รูปที่ ก. 14 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง



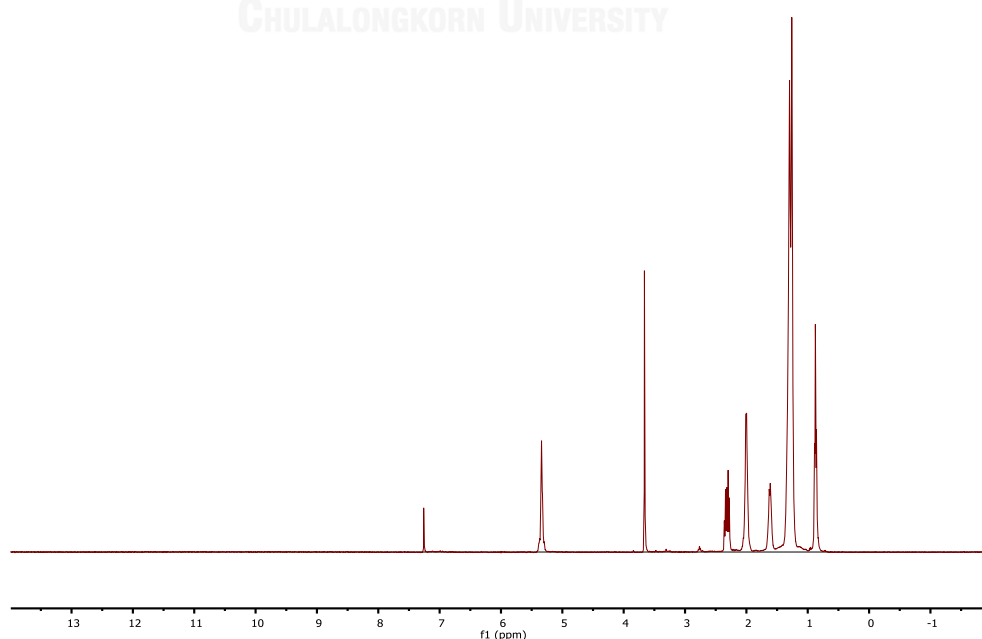
รูปที่ ก. 15 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง



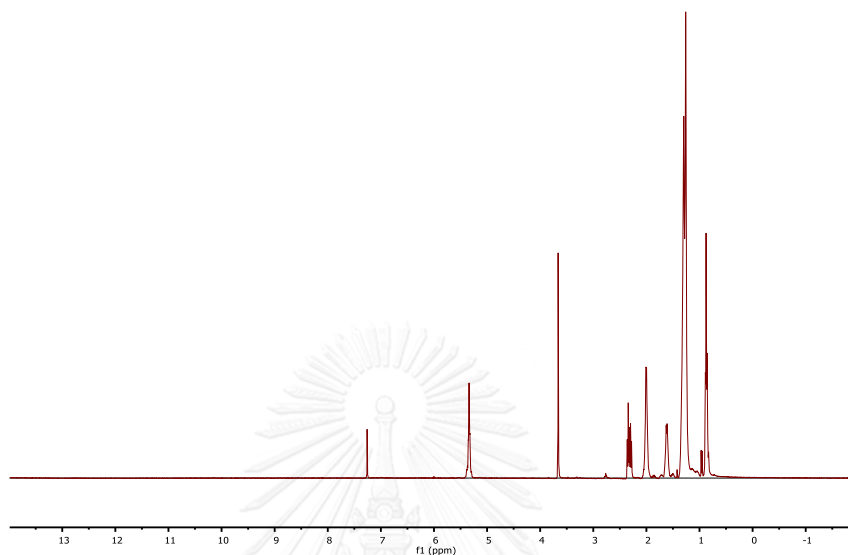
รูปที่ ก. 16 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง



รูปที่ ก. 17 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง

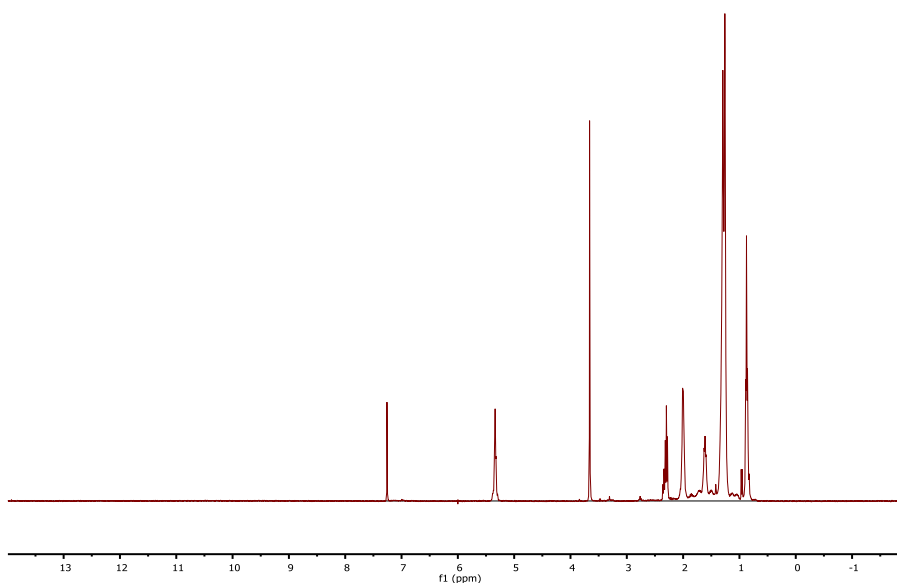


รูปที่ ก. 18 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอติเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง

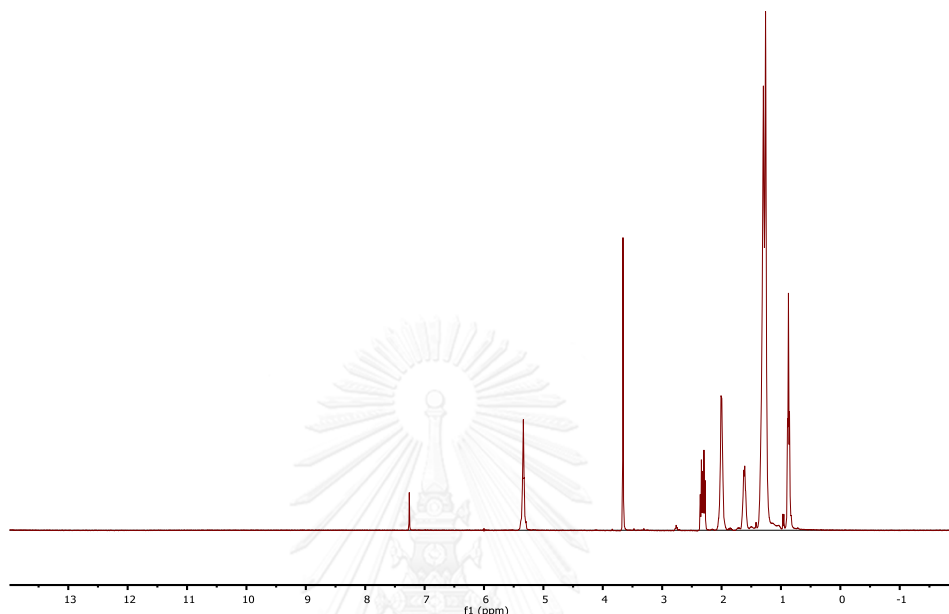


รูปที่ ก. 19 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอติเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง

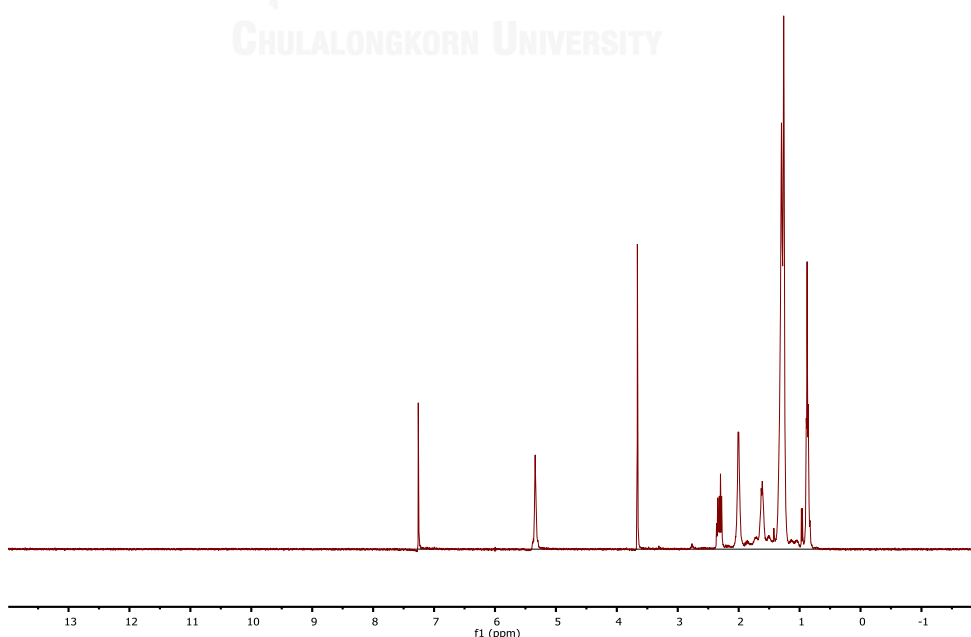
^1H NMR สเปกตรัม ของไปโอติเซลที่ผ่านการใช้งานซ้ำของเม็ดปิดซิลโฟเนตโคโตะซานหลายครั้ง



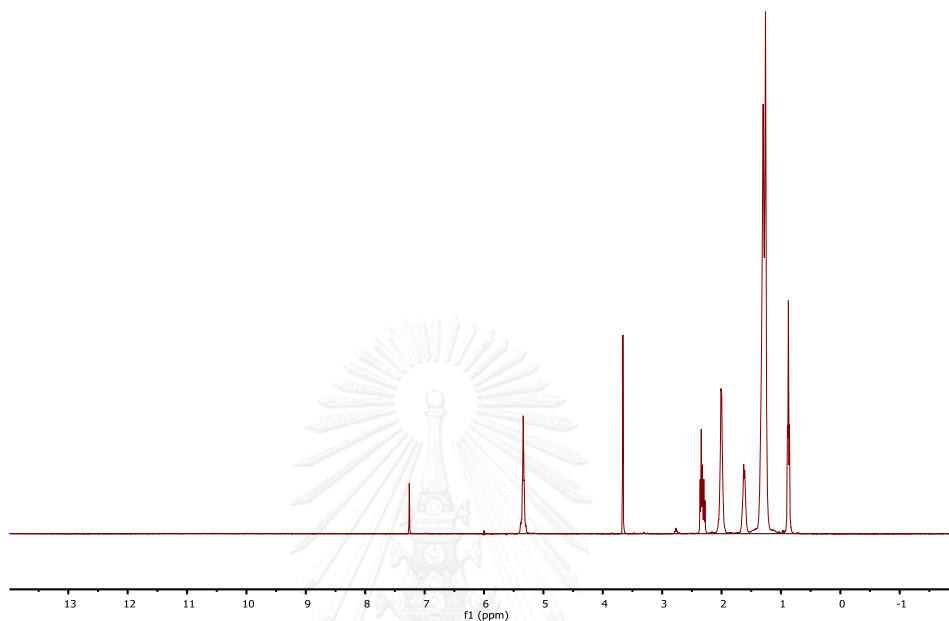
รูปที่ ก. 20 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง โดยตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ได้ผ่านการใช้งานซ้ำ



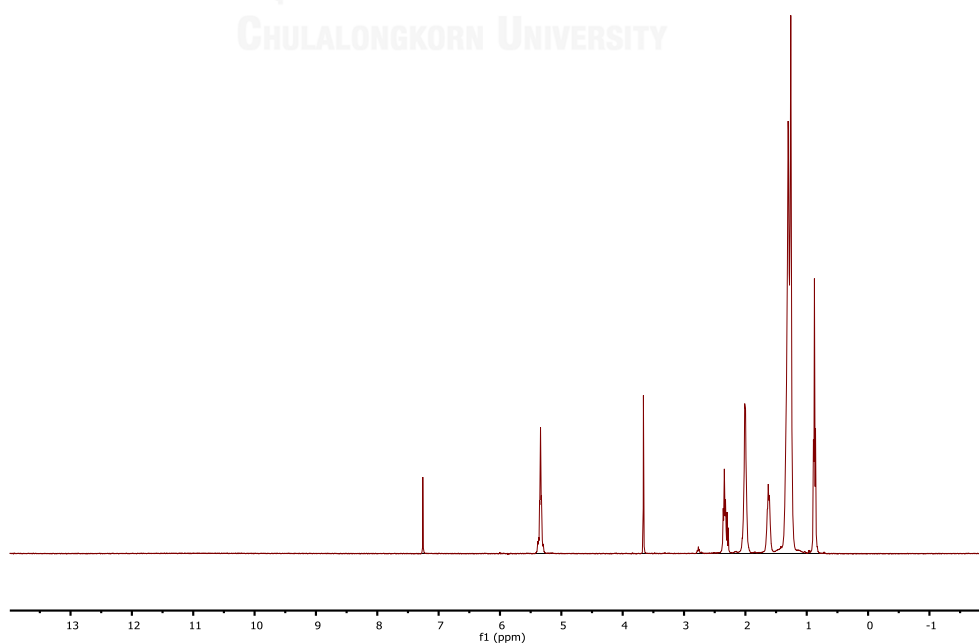
รูปที่ ก. 21 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอล ต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง โดยตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ได้ผ่านการใช้งานไปแล้ว 1 ครั้ง



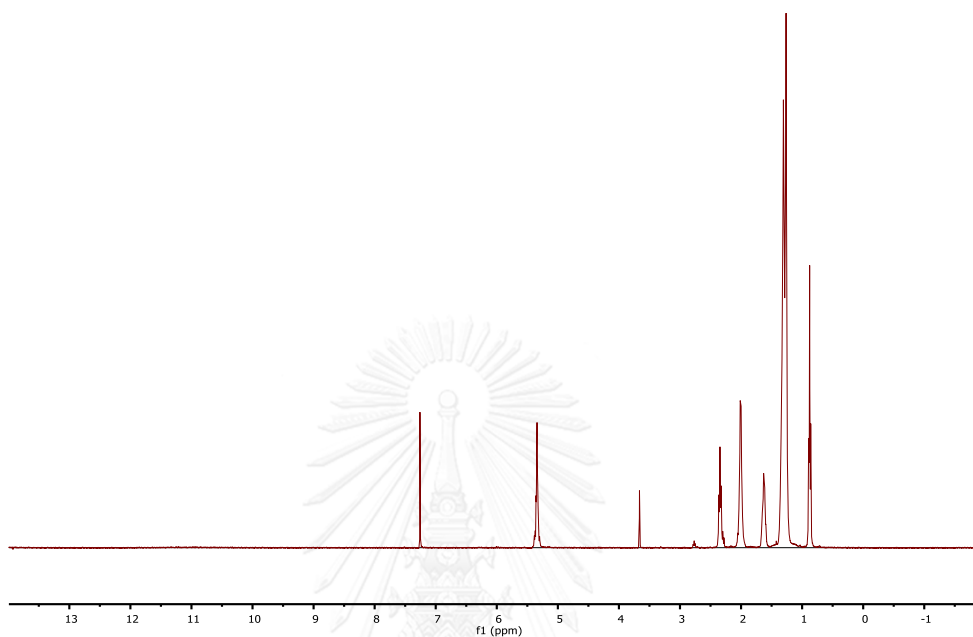
รูปที่ ก. 22 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง โดยตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ได้ผ่านการใช้งานไปแล้ว 2 ครั้ง



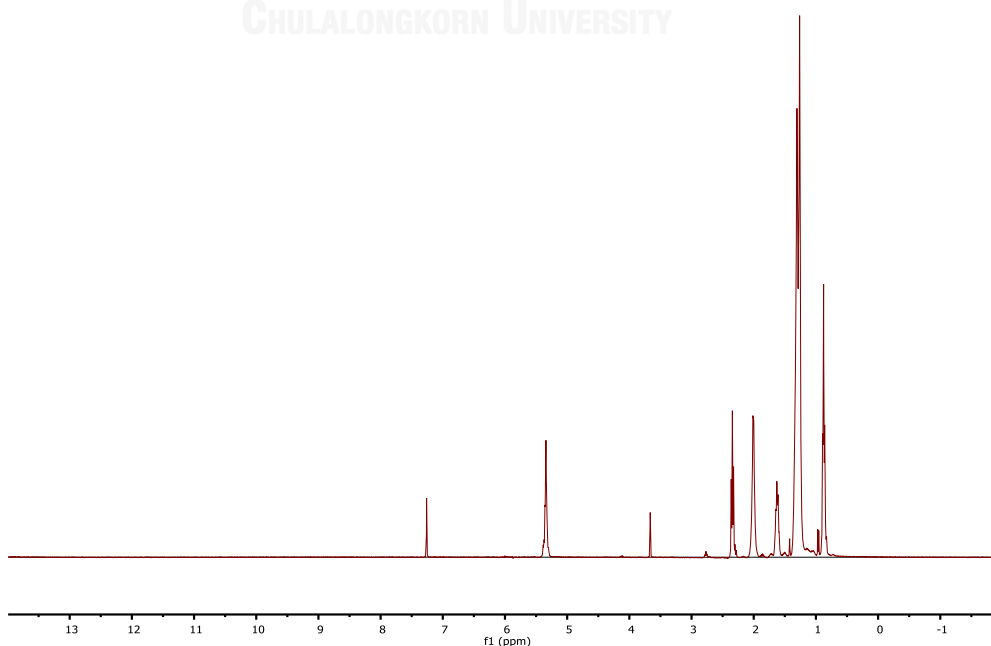
รูปที่ ก. 23 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล ใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง โดยตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ได้ผ่านการใช้งานไปแล้ว 3 ครั้ง



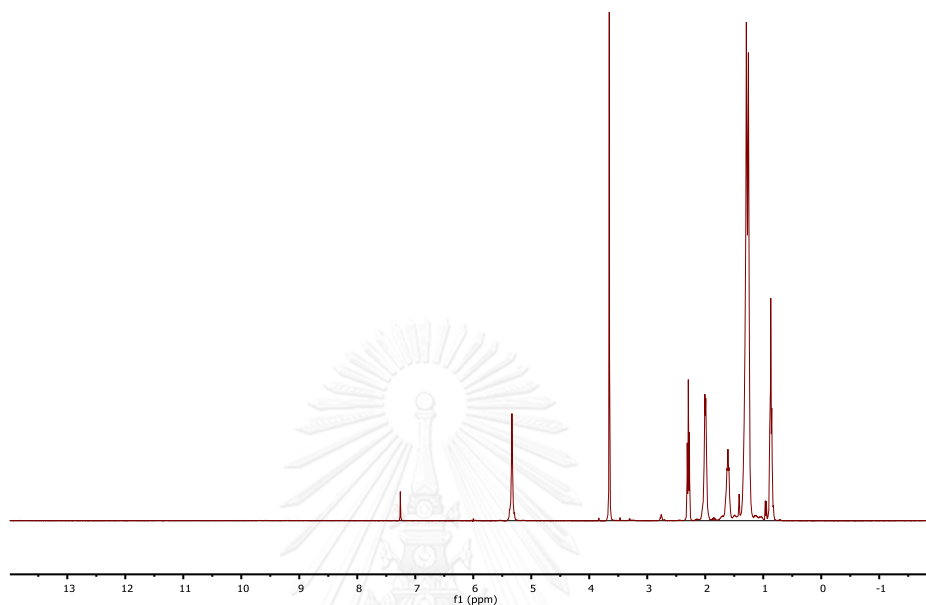
รูปที่ ก. 24 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง โดยตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ได้ผ่านการใช้งานไปแล้ว 4 ครั้ง



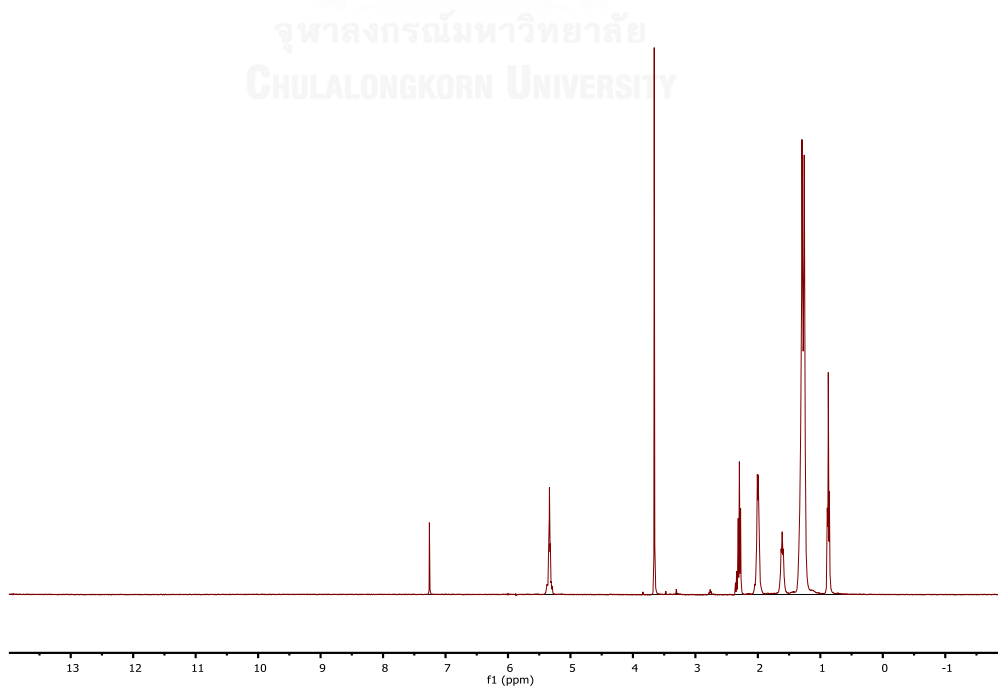
รูปที่ ก. 25 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง โดยตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ได้ผ่านการใช้งานไปแล้ว 5 ครั้ง



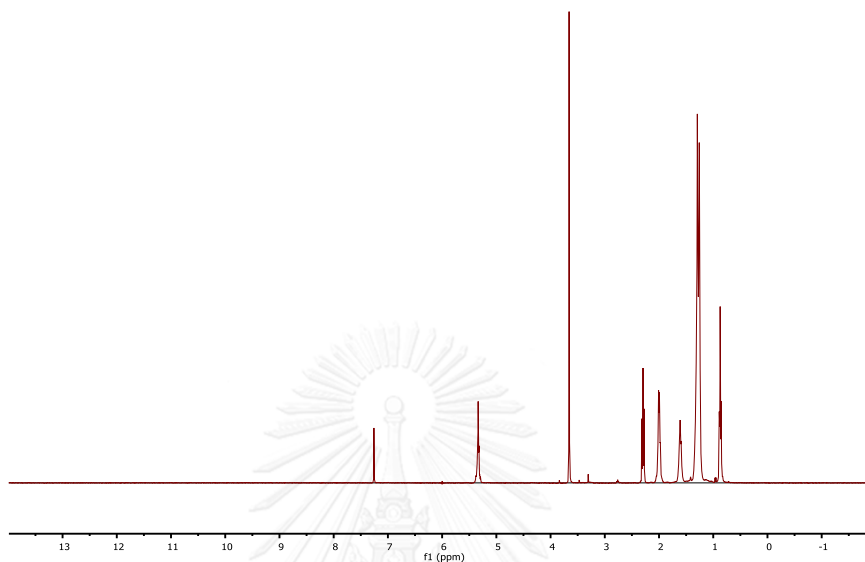
รูปที่ ก. 26 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง (Blank)



รูปที่ ก. 27 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดย น้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง

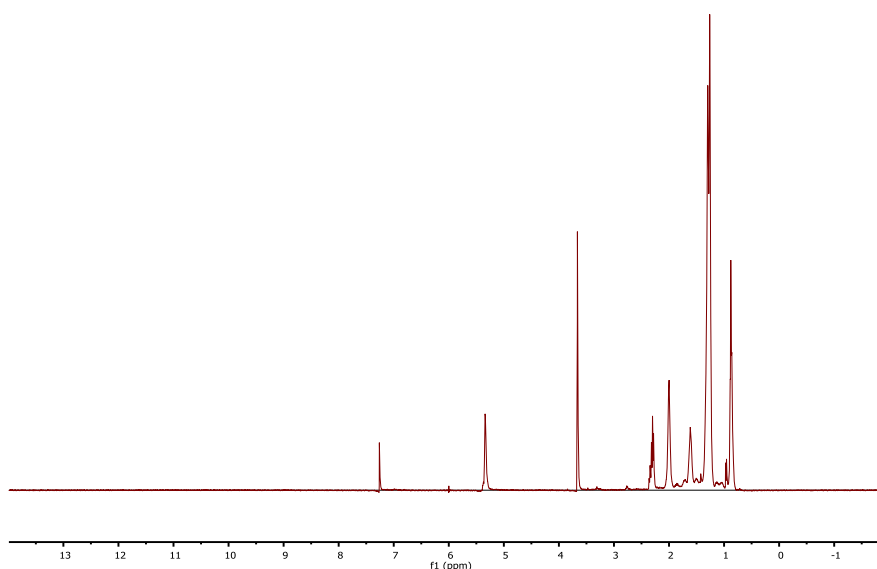


รูปที่ ก. 28 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีแอมเบอร์ลิสต์ 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง

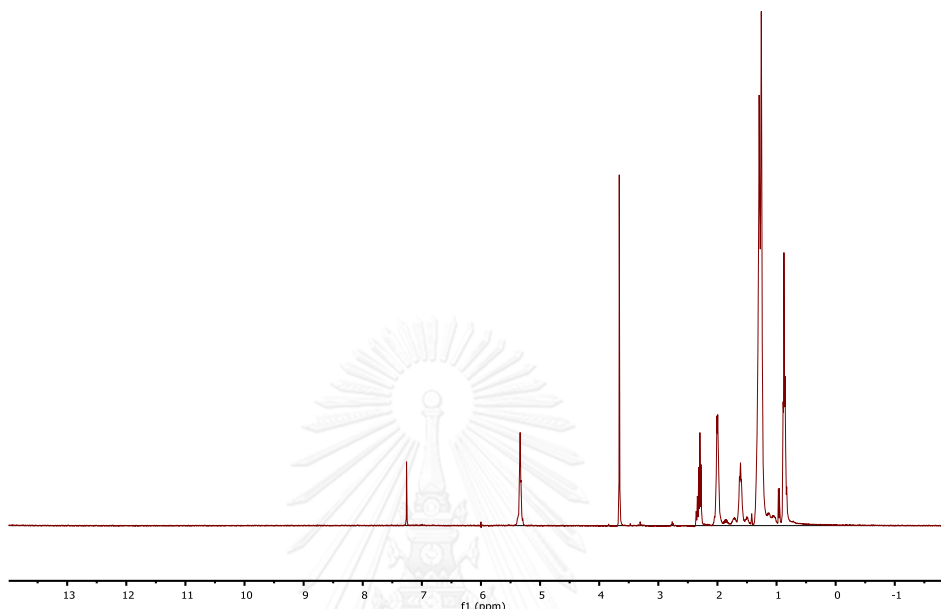


รูปที่ ก. 29 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีแอมเบอร์ลิสต์ 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง (1:20 อัตราส่วนโมล H_2O ต่อ Na_2SO_4)

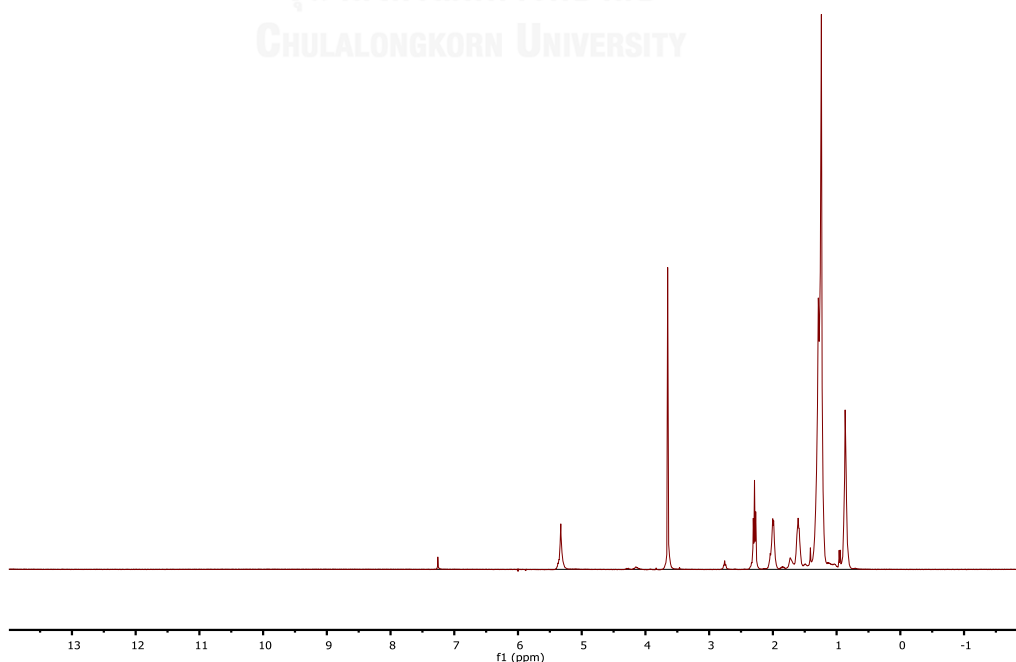
การดูดซับน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยโซเดียมซัลเฟต



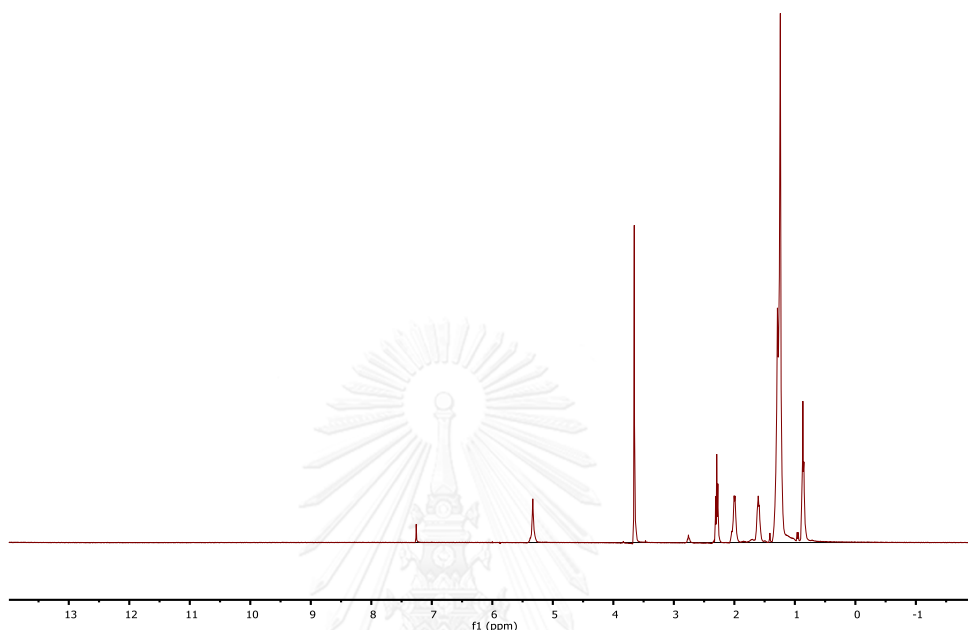
รูปที่ ก. 30 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไบโอดีเซล โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง (1:0 อัตราส่วนโมล H_2O ต่อ Na_2SO_4)



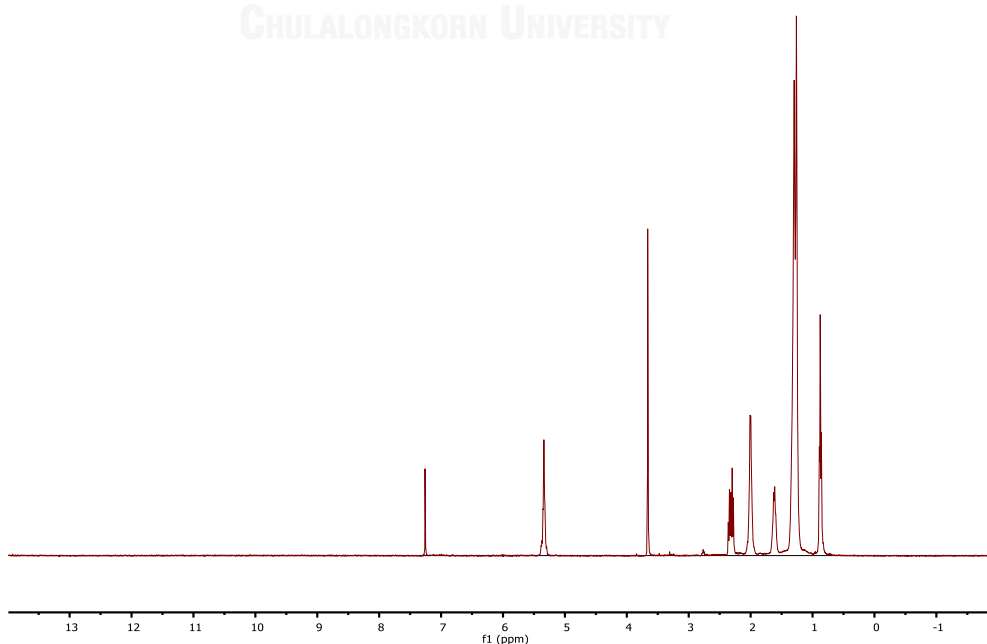
รูปที่ ก. 31 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไบโอดีเซล โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง (1:2 อัตราส่วนโมล H_2O ต่อ Na_2SO_4)



รูปที่ ก. 32 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง (1:4 อัตราส่วนโมล H_2O ต่อ Na_2SO_4)



รูปที่ ก. 33 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไปโอดีเซล โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง (1:6 อัตราส่วนโมล H_2O ต่อ Na_2SO_4)



รูปที่ ก. 34 ^1H NMR สเปกตรัม (CDCl_3 , 400 MHz) ของไบโอดีเซล โดยใช้อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:20 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 23 ชั่วโมง (1:8 อัตราส่วนโมล H_2O ต่อ Na_2SO_4)

ภาคผนวก ข:

ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์และปริมาณผลผลิตของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ ข. 1 ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์โดยใช้ระยะเวลาต่าง ๆ

เวลา (ชั่วโมง)	เมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ (%)				ความคลาดเคลื่อน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
20	11.91	11.67	13.59	12.39	1.05
21	11.88	11.34	14.43	12.55	1.65
22	22.54	20.44	21.13	21.37	1.07
23	34.54	33.44	36.18	34.72	1.38
24	33.76	34.43	35.22	34.47	0.73
25	34.56	33.51	34.83	34.30	0.70

ตารางที่ ข. 2 ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์โดยใช้เมทานอลในปริมาณต่าง ๆ

Oil : MeOH	เมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ (%)				ความคลาด เคลื่อน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
1:05	8.94	7.87	7.61	8.14	0.71
1:10	14.15	15.05	10.01	13.07	2.69
1:15	20.54	23.41	22.92	22.29	1.54
1:20	35.48	35.48	38.90	36.62	1.98
1:25	27.76	26.43	28.43	27.54	1.02
1:30	22.26	23.32	26.63	24.07	2.28

1:35	21.98	23.78	20.66	22.14	1.57
------	-------	-------	-------	-------	------



ตารางที่ ข. 3 ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์โดยใช้เม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา (wt.%)	เมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ (%)				ความคลาด เคลื่อน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
10	11.65	10.56	8.51	10.24	1.60
15	17.87	15.22	17.40	16.83	1.41
20	31.55	35.48	31.49	32.84	2.29
25	41.82	41.35	44.21	42.46	1.53
30	65.33	66.26	70.43	67.34	2.72
35	48.36	48.75	52.14	49.75	2.08
40	35.84	37.91	36.80	36.85	1.04

ตารางที่ ข. 4 ค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์โดยใช้เม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำหลายครั้ง

จำนวนครั้ง การใช้ซ้ำ	เมทิลเอสเทอร์คอนเทนต์				ความคลาด เคลื่อน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
0	66.01	64.78	65.31	67.94	1.69
1	59.00	57.35	59.65	60.00	1.44
2	49.38	45.68	47.54	54.92	4.89
3	30.03	28.12	29.78	32.19	2.05
4	17.59	19.65	17.65	15.47	2.09
5	6.24	7.17	5.36	6.19	0.91
Blank	6.21	7.17	5.89	5.57	0.85

ตารางที่ ข. 5 ปริมาณผลผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการสังเคราะห์ในระยะเวลาต่าง ๆ

เวลา (ชั่วโมง)	ปริมาณผลผลิตไบโอดีเซล (Yield%)				ความคลาด เคลื่อน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
20	85.72	84.6.	86.00	86.56	1.01
21	87.56	87.36	85.26	90.06	2.41
22	86.27	87.36	87.32	84.13	1.85
23	89.43	89.49	88.36	90.44	1.04
24	89.72	87.65	88.97	92.54	2.53
25	89.73	88.97	89.47	90.75	0.92

ตารางที่ ข. 6 ปริมาณผลผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้เมทานอลในปริมาณต่าง ๆ

Oil : MeOH	ปริมาณผลผลิตไบโอดีเซล (Yield%)				ความคลาด เคลื่อน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
1:05	81.80	85.95	85.45	84.40	2.27
1:10	82.14	87.32	86.98	85.48	2.90
1:15	84.81	84.52	85.97	85.10	0.77
1:20	89.85	86.47	88.49	88.27	1.70
1:25	88.02	84.87	84.30	85.73	2.00
1:30	87.22	84.36	83.45	85.01	1.97
1:35	88.91	84.12	84.31	85.78	2.71

ตารางที่ ข. 7 ปริมาณผลผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้เม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา (wt.%)	ปริมาณผลผลิตไบโอดีเซล (Yield%)				ความคลาด เคลื่อน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
10	84.98	83.65	84.96	84.53	0.76
15	85.32	86.71	88.85	86.96	1.78
20	86.00	87.32	84.50	85.94	1.41
25	86.12	84.34	86.55	85.67	1.17
30	87.10	86.36	85.17	86.21	0.97
35	88.06	86.53	88.63	87.74	1.09
40	88.08	85.56	88.32	87.32	1.53

ตารางที่ ข. 8 ปริมาณผลผลิตไบโอดีเซลที่สังเคราะห์โดยใช้เม็ดปิดซัลโฟเนเตดโคโทซานซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำหลายครั้ง

จำนวนครั้ง การใช้ซ้ำ	ปริมาณผลผลิตไบโอดีเซล (Yield%)				ความคลาด เคลื่อน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
0	88.92	92.20	90.32	90.48	1.65
1	89.78	87.96	85.69	87.81	2.05
2	90.93	87.41	86.32	88.22	2.41
3	89.35	87.41	86.34	87.70	1.53
4	84.68	87.49	87.81	86.66	1.72
5	89.07	89.32	87.59	88.66	0.94
Blank	88.33	87.10	86.65	87.36	0.87

ตารางที่ ข. 9 การเปรียบเทียบค่าเมทิลเอสเทอร์คอนเทนตระหว่างการใช้เม็ดปิดซัลโฟเนเตดไคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรม

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เมทิลเอสเทอร์คอนเทนต (%)				ความคลาดเคลื่อน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
กรดซัลฟิวริก	98.64	98.12	95.23	97.33	1.84
แอมเบอร์ลิสต์ 15	84.68	86.34	85.39	85.47	0.83
เม็ดปิดซัลโฟเนเตดไคโทซาน	65.33	66.26	70.43	67.34	2.72

ตารางที่ ข. 10 การเปรียบเทียบค่าความเป็นกรดระหว่างการใช้เม็ดปิดซัลโฟเนเตดไคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรม

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าความเป็นกรด (mmol/g)				ความคลาดเคลื่อน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
กรดซัลฟิวริก	213.98	209.65	208.38	210.67	2.94
แอมเบอร์ลิสต์ 15	28.65	30.78	28.92	29.45	1.16
เม็ดปิดซัลโฟเนเตดไคโทซาน	10.93	13.00	10.15	11.36	1.47

ตารางที่ ข. 11 การดูดซับน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยโซเดียมซัลเฟตโดยมีเม็ดปิดซัลโฟเนตโคโทซานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

H ₂ O : Na ₂ SO ₄ (โมล:โมล)	เมทิลเอสเทอร์คอนเทนต (%)				ความคลาด เคลื่อน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
1:0	66.33	67.26	68.43	67.34	1.05
1:2	67.57	67.06	69.46	68.03	1.26
1:4	73.65	72.12	69.27	71.68	2.22
1:6	75.23	74.36	77.03	75.54	1.36
1:8	77.32	79.21	80.11	78.88	1.42
1:10	71.36	69.65	71.75	70.92	1.12
1:20	48.32	49.78	51.15	49.75	1.42

ตารางที่ ข. 12 การดูดซับน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยโซเดียมซัลเฟตโดยมีแอมเบอร์ลิสต์ 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

H ₂ O : Na ₂ SO ₄ (โมล:โมล)	เมทิลเอสเทอร์คอนเทนต (%)				ความคลาด เคลื่อน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
1:0	85.65	87.41	83.35	85.47	2.04
1:20	98.71	96.74	98.67	98.04	1.13

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายเทพดินทร์ เชื้อประเสริฐ เกิดวันที่ 29 ตุลาคม 2533 ที่จังหวัดอุดรดิตถ์ สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ ในปีการศึกษา 2555 และเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทในสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2556

ที่อยู่ปัจจุบัน

9/35 เดอะเทมโป รัชดา ซ. ประชาราษฎร์บำเพ็ญ 3/1 แขวงห้วยขวาง เขตห้วยขวาง กทม. 10310

การประชุมทางวิชาการ 21 April 2015

Feb 9-11, 2013: “Sulfonated chitosan as a novel catalyst for biodiesel production” PACCON 2016; PURE AND APPLIED CHEMISTRY INTERNATIONAL CONFERENCE, BANGKOK., THAILAND

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY